OSTWALD'S KLASSIKER

DER

EXAKTEN WISSENSCHAFTEN

8. Gebunden.

Ers

Nr. 3. J. … heorie. (1 … (30 S.)

» 4. G … wald. (5

» 8. A … (1811 u … (50 S.)

» 9. H … erausg. v

» 22. W … esäure. (1 … —.

» 26. J … säuren. (1

» 27. R … 1837— 1 … ren im T

» 28. L … len or- g … [. u. A. L

» 29. L … ng der S … en von W

» 30. S … vorgetr. a … rthur M … (61 S.)

» 34. R. Bunsen u. H. E. Roscoe, Photochemische Untersuchungen. (1855—1859.) Erste Hälfte. Herausgegeben v. W. Ostwald. Mit 13 Figuren im Text. (96 S.) ℳ 1.50.

» 35. Jacob Berzelius, Versuch, die bestimmten und einfachen Verhältnisse aufzufinden, nach welchen die Bestandtheile der unorgan. Natur mit einander verbunden sind. (1811—1812.) Herausgegeben von W. Ostwald. (218 S.) ℳ 3.—.

» 38. R. Bunsen und H. E. Roscoe, Photochemische Untersuchungen. (1855—1859.) Zweite Hälfte. Herausgegeben von W. Ostwald. … ren im Text. (107 S.) ℳ 1.60.

… dt u. J. F. Gay-Lussac, Abhandl. üb. d. Volumgesetz … indungen. Herausg. v. W. Ostwald. (42 S.) ℳ —.60.

Nr. 45. **Humphry Davy,** Electrochemische Untersuchungen. Vorgelesen in der königl. Societät zu London als Bakerian Lecture am 20. November 1806 und am 19. November 1807. Herausgegeben von W. Ostwald. Mit 1 Tafel. (92 S.) ℳ 1.20.

» 58. **Carl Wilhelm Scheele,** Chemische Abhandlung von der Luft und dem Feuer. (1777.) Herausgegeben von W. Ostwald. Mit 5 Textfiguren. (112 S.) ℳ 1.80.

» 66. **J. W. Doebereiner** und **Max Pettenkofer,** Abhandlungen über die Anfänge des natürlichen Systemes der chemischen Elemente, nebst einer geschichtlichen Übersicht der Weiterentwickelung der Lehre von den Triaden der Elemente. Herausgegeben von Lothar Meyer. (34 S.) ℳ —.60.

» 68. **Lothar Meyer** und **D. Mendelejeff,** Abhandlungen über das natürliche System der chemischen Elemente. (1864—1869 und 1869—1871.) Hrsgeg. v. Karl Seubert. Mit 1 Tafel. (134 S.) ℳ 2.40.

» 72. **G. Kirchhoff** und **R. Bunsen,** Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen. (1860.) Herausgegeben von W. Ostwald. Mit 2 Tafeln und 7 Figuren im Text. (74 S.) ℳ 1.40.

» 74. **Claude Louis Berthollet,** Untersuchungen über die Gesetze der Verwandtschaft. (1801.) Herausg. von W. Ostwald. (113 S.) ℳ 1.80.

» 75. **Axel Gadolin,** Abhandlung über die Herleitung aller krystallographischer Systeme mit ihren Unterabtheilungen aus einem einzigen Prinzipe. (Gelesen den 19. März 1867.) Deutsch herausgegeben von P. Groth. Mit 26 Textfiguren und 3 Tafeln. (92 S.) ℳ 1.50.

» 88. **Joh. Friedr. Christian Hessel,** Krystallometrie oder Krystallonomie und Krystallographie, auf eigenthümliche Weise und mit Zugrundelegung neuer allgemeiner Lehren der reinen Gestaltenkunde, sowie mit vollständiger Berücksichtigung der wichtigsten Arbeiten und Methoden anderer Krystallographen. (1830.) Erstes Bändchen. Mit 8 Tafeln. Herausgegeben von E. Hess. (192 S.) ℳ 3.—.

» 89. —— —— (1830.) Zweites Bändchen. Mit 3 Tafeln. Herausgegeben von E. Hess. (165 S.) ℳ 2.80.

» 92. **H. Kolbe,** Über den natürlichen Zusammenhang der organischen mit den unorganischen Verbindungen, die wissenschaftliche Grundlage zu einer naturgemässen Classification der organischen chemischen Körper. (1859.) Herausgegeben von Ernst von Meyer. (42 S.) ℳ —.70.

» 94. **E. Mitscherlich,** Über das Verhältniss zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Krystallform arseniksaurer und phosphorsaurer Salze. (1821.) Herausgegeben von P. Groth. Mit 35 Figuren im Text. (59 S.) ℳ. 1.—

» 98. —— Ueber das Benzin und die Verbindungen desselben. (1834.) Herausgegeben von J. Wislicenus. (39 S.) ℳ —.70.

» 104. **C. M. Guldberg** und **P. Waage,** Untersuchungen über die chemischen Affinitäten. Abhandlungen aus den Jahren 1864, 1867, 1879. Uebersetzt und herausgegeben von R. Abegg. Mit 18 Tafeln. (182 S.) ℳ 3.—.

» 110. **J. H. van't Hoff,** Die Gesetze des chemischen Gleichgewichtes für den verdünnten, gasförmigen oder gelösten Zustand. Übersetzt und herausgegeben von Georg Bredig. Mit 7 Figuren im Text. (106 S.) ℳ 1.60.

» 139. **C. M. Guldberg,** Thermodynamische Abhandlungen über Molekulartheorie und chemische Gleichgewichte. Drei Abhandlungen aus den Jahren 1867, 1868, 1870, 1872. Aus dem Norwegischen übersetzt und herausgegeben von R. Abegg. Mit 9 Figuren im Text. (85 S.) ℳ 1.50.

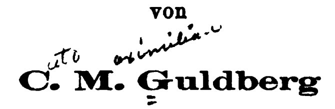
Thermodynamische Abhandlungen

über

Molekulartheorie und chemische Gleichgewichte

Drei Abhandlungen
aus den Jahren 1867, 1868, 1870, 1872

von



Aus dem Norwegischen übersetzt und herausgegeben

von

R. Abegg

Mit 9 Figuren im Text

Leipzig
Verlag von Wilhelm Engelmann
1903

[140] # Beiträge zur Molekulartheorie der Stoffe.

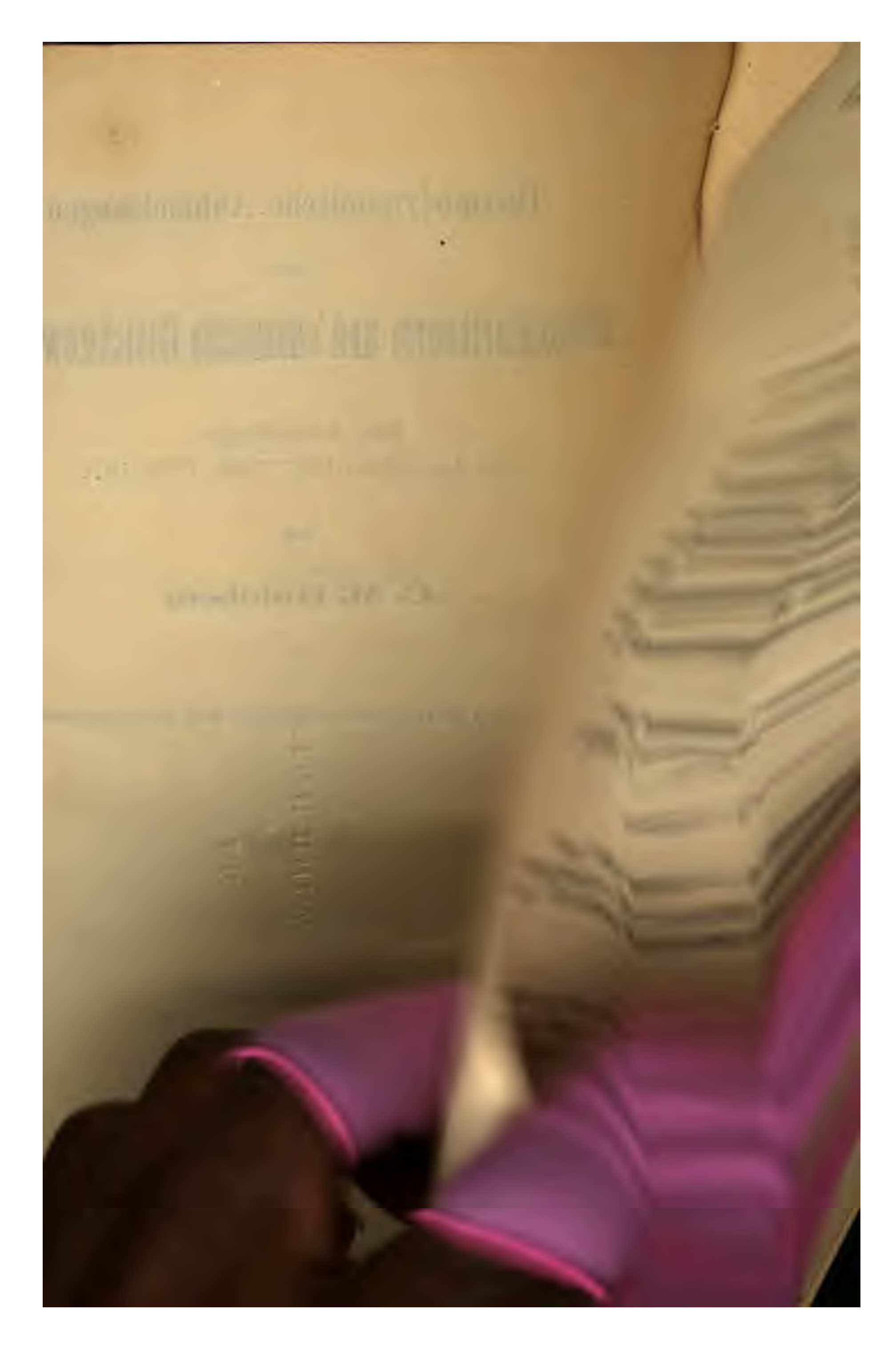
(Forhandlinger i Videnskabs-Selskabet: Christiania 1867. 25. October, Seite 140—146; 6. Dec. Seite 159—169; und 1868, 21. Feb. Seite 15—29.)

I.

Ein Problem, mit dem die Physiker sich lange Zeit beschäftigt haben, ist die Bestimmung der Abhängigkeit, welche zwischen Druck, Volum und Temperatur eines Stoffes besteht. Man hat bis jetzt dies Gesetz nur für die permanenten Gase gefunden und auch dies nur innerhalb gewisser Grenzen, so daß man dieses Gesetz lieber als das Gesetz für den idealen Gaszustand bezeichnen sollte. Es hat sich jedoch sehr fruchtbar erwiesen, und ich glaube deshalb, daß man auch versuchen sollte, Gesetze für, wenn es erlaubt ist zu sagen, den idealen festen Zustand und den idealen flüssigen Zustand aufzustellen. Man würde sich dadurch wahrscheinlich immer einen wenn auch nur kleinen Schritt dem gewünschten Ziele nähern.

Allgemeine Betrachtungen.

Eines der wenigen Gesetze, welches wenigstens annähernd für die Stoffe in allen Aggregatzuständen gilt, ist das *Dulong-Petit*sche Gesetz, wonach das Produkt der Wärmekapazität bei konstantem Druck in das Molekulargewicht konstant ist. Ich glaube, daß dieses Gesetz mit voller Strenge als gültig angesehen werden kann, wenn man statt der Wärmekapazität bei konstantem Druck die wahre Wärmekapazität einführt, d. i. die Wärmemenge, welche wirklich zur Temperaturerhöhung verbraucht wird, wenn 1 kg des Stoffes um 1° C. erwärmt wird. Bezeichnet man diese mit c, und sei das Molekulargewicht des Stoffes m, so ist für alle einfachen Stoffe mc = konstant.



(3):

$$\frac{\partial v}{\partial T} + \frac{\partial l}{\partial T} \quad \ldots\ldots \quad (4^a)$$

m Volum erwärmt, und be-
für diesen Fall mit c_v, so
dieses in Gleichung (2) ein-

$$+ \frac{\partial l}{\partial T} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

ichung (4^a) und (5) erhält man
ietheorie wohlbekannte Gleichung:

$$= A T \frac{\partial p}{\partial T} \cdot \frac{\partial v}{\partial T} \quad \ldots\ldots \quad (6)$$

m Aggregatzustand in einen andern
ufgenommene Wärmemenge $= \lambda$ (die
sogen. Schmelzwärme oder Verdamp-
hnet man die innere latente Wärme
zustand mit l' und das Volumen mit

$$= l' - l + Ap(v' - v) \quad \ldots\ldots \quad (7)$$

ieses Übergangszustandes ist die Tempe-
ruck konstant und $\frac{\partial p}{\partial T}$ ebenfalls konstant.
im Einklang mit Gleichung (3):

$$- l = \left(A T \frac{\partial p}{\partial T} - Ap\right)(v' - v) \quad \ldots\ldots \quad (8)$$

etzt in Gleichung (7) ergibt die aus der mecha-
eth... kannte Formel:

$$A T \frac{\partial p}{\partial T}(v' - v) \quad \ldots\ldots$$

ndsgleichung eines Stoffes (
, v und T) und zugleich das Ge
ärme l, so kann man mit Hilfe
die Wärmekapazitä... und c_v
hmelzwärme oder Ve... swärme.

[140] **Beiträge zur Molekul**

(Forhandlinger i Videnskabs-Sel...
Seite 140—146; 6. Dec. S...
Sei...

Ein Problem, mit
schäftigt haben, ist di
zwischen Druck, V
steht. Man hat bi
nenten Gase gefu
Grenzen, so daß
den idealen G
jedoch sehr fr
man auch ver
zu sagen, de
Zustand au
immer ein
Ziele näh

Ei
für d
Peti
vor

Um angenähert die Größe dieses Produktes zu finden, kann man die permanenten Gase betrachten, wo wahrscheinlich c nahe zusammenfällt mit der Wärmekapazität für konstantes Volumen, und man findet dann für die einzelnen Stoffe:

$$c = \frac{4,820}{m} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

Man beachte nun, daß, wenn einem Stoff, dessen Gewicht 1 kg ist, eine gewisse Wärmemenge dQ zugeführt wird, ein Teil derselben zur Erhöhung der Temperatur daraufgeht; dieser Teil wird also cdT, worin T die absolute Temperatur bedeutet, gerechnet von -273^0 unter dem gewöhnlichen Nullpunkt. [**141**] Ein anderer Teil wird für die sogen. äußere Arbeit verbraucht, welche gleich pdv ist, wenn wir unter p den spezifischen Druck des Stoffes verstehen und unter v das Volumen von 1 kg des Stoffes. Ein dritter Teil schließlich wird für die innere Molekulararbeit verbraucht oder verschwindet, wie man früher zu sagen pflegte, unter der Form von latenter Wärme.[1]) Der Einfachheit halber will ich die Benennung latente Wärme beibehalten und sie mit l bezeichnen. Ist nun das mechanische Wärmeäquivalent $A = \frac{1}{424}$, so bekommen wir:

$$dQ = cdT + dl + Apdv \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

Nun ist l eine Funktion des Volumens v und der Temperatur T, und die Gleichung kann geschrieben werden:

$$dQ = cdT + \frac{\partial l}{\partial v} dv + \frac{\partial l}{\partial T} dT + Apdv \quad \ldots \quad (2^a)$$

Mit Hilfe des *Carnot*schen Kreisprozesses und des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie lässt sich leicht die Gleichung herleiten:

$$\frac{\partial l}{\partial v} = AT\frac{\partial p}{\partial T} - Ap \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

Wird der Stoff bei konstantem Druck erwärmt, und bezeichnet man die Wärmekapazität für diesen Fall mit c_p, so ist $dQ = c_p dT$, welches eingesetzt in (2) ergibt:

$$c_p = c + \frac{\partial l}{\partial v} \cdot \frac{\partial v}{\partial T} + \frac{\partial l}{\partial T} + Ap\frac{\partial v}{\partial T} \quad \ldots\ldots \quad (4)$$

oder durch Einführung von Gleichung (3):

$$c_p = c + A T \frac{\partial p}{\partial T} \cdot \frac{\partial v}{\partial T} + \frac{\partial l}{\partial T} \quad \ldots \ldots \quad (4^a)$$

Wird der Stoff bei konstantem Volum erwärmt, und bezeichnet man die Wärmekapazität für diesen Fall mit c_v, so ist: $dQ = c_v dT$ und $dv = 0$; dieses in Gleichung (2) eingesetzt ergibt:

$$c_v = c + \frac{\partial l}{\partial T} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (5)$$

Durch Subtraktion von Gleichung (4^a) und (5) erhält man die aus der mechanischen Wärmetheorie wohlbekannte Gleichung:

$$c_p - c_v = A T \frac{\partial p}{\partial T} \cdot \frac{\partial v}{\partial T} \quad \ldots \ldots \quad (6)$$

Geht ein Stoff von einem Aggregatzustand in einen andern über, und ist die dabei aufgenommene Wärmemenge $= \lambda$ (die in gewöhnlichem Sinne sogen. Schmelzwärme oder Verdampfungswärme), und bezeichnet man die innere latente Wärme in dem neuen Aggregatzustand mit l' und das Volumen mit v', so ist:

$$\lambda = l' - l + Ap(v' - v) \quad \ldots \ldots \quad (7)$$

[142] Während dieses Übergangszustandes ist die Temperatur konstant, der Druck konstant und $\frac{\partial p}{\partial T}$ ebenfalls konstant. Wir erhalten dann im Einklang mit Gleichung (3):

$$l' - l = \left(A T \frac{\partial p}{\partial T} - Ap\right)(v' - v) \quad \ldots \quad (8)$$

und dies eingesetzt in Gleichung (7) ergibt die aus der mechanischen Wärmetheorie bekannte Formel:

$$\lambda = A T \frac{\partial p}{\partial T}(v' - v) \quad \ldots \ldots \ldots \quad (9)$$

Kennt man die Zustandsgleichung eines Stoffes (d. i. die Gleichung zwischen p, v und T) und zugleich das Gesetz für die innere latente Wärme l, so kann man mit Hilfe der obenstehenden Formeln die Wärmekapazitäten c_p und c_v berechnen, sowie die Schmelzwärme oder Verdampfungswärme.

Der ideale Gaszustand.

Die Zustandsgleichung für die idealen Gase findet man durch Kombination des *Mariotte*schen und des *Gay-Lussac*schen Gesetzes, und sie wird dann:

$$pv = R \cdot T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Hier bezeichnet R eine konstante Größe, die für jedes Gas verschieden ist. Mit Hilfe des Gesetzes, daß alle Stoffe im Gaszustand gleich große Molekularvolume haben, erhält man, daß Rm eine konstante Größe ist; berechnet man diese Konstante, so findet man, daß sie sehr nahe gleich $\frac{2}{A}$ ist, wie aus unten stehender Tab. I ersichtlich.[2]) Wir haben also:

$$R = \frac{2}{Am} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

Bei den idealen Gasen ist der Zuwachs der inneren latenten Wärme gleich Null, und infolge Gleichung (5) wird dann die Wärmekapazität bei konstantem Volum c_v gleich der wahren Wärmekapazität c, und infolge Formel (1) wird also:

$$c_v = \frac{4{,}820}{m} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

[**143**] Mit Hilfe von Gleichung (6) und der Zustandsgleichung (10) findet man:

$$c_p = c_v + AR \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

Das Verhältnis $\frac{c_p}{c_v} = k$ findet man für alle einfachen Gase konstant und:

$$k = 1{,}41 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

Bezeichnet γ das Gewicht von 1 cbm Gas bei 0° C. und 1 Atm. Druck, so findet man gemäß Gleichung (10) und (11):

$$\gamma = 0{,}448m \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

Ich will hier bemerken, daß, da die Werte des Wärmeäquivalents $A = \frac{1}{424}$ und des absoluten Nullpunkts $-273°$ nicht absolut genau, sondern der Einfachheit halber auf ganze Zahlen abgerundet sind, die Gleichungen (10) und (11) nicht den Koeffizienten 0,0448, sondern 0,04464 ergeben, der also nur wenig von dem angeführten Wert abweicht, welcher direkt aus *Regnaults* Versuchen berechnet ist.

Es ist nicht absolut sicher, daß das Produkt $\frac{1}{2}mR$ genau gleich $\frac{1}{A}$ ist; um die Übereinstimmung zu erkennen, habe ich Tab. I und zugleich Tab. II aufgestellt, welche den Wert von $\frac{1}{2}mR$ für einige gesättigte Dämpfe enthalten; da diese der aufgestellten Gleichung (10) nicht folgen, so ist natürlich dieser Ausdruck variabel, doch zeigt er, daß er sich in der Nähe der Zahl $424 = \frac{1}{A}$ hält.

Tab. I.

Name	Molekulargewicht	R	$\frac{1}{2}mR$
Sauerstoff	32	26,475	423,6
Wasserstoff	2	422,612	422,6
Kohlenstoff	28	30,134	421,9
Luft*)	28,8326	29,272	422,0

[144]

Tab. II.

Gesättigte Dämpfe.

Name	m	$\frac{1}{2}Rm$ bei 0°	$\frac{1}{2}Rm$ bei 100° C.
Wasser	18	434,5	411,7
Alkohol	46	466,8	407,6
Äther	74	432,8	384,2
Schwefelkohlenstoff	76	433,2	384,2
Chloroform	119,5	420,7	409,4
Aceton	58	389,6	404,2
Chlorkohlenstoff	154	411,9	402,6

---

*) Luft ist eine mechanische Mischung von Sauerstoff und Stickstoff; sie treten in ihrem Verhältnis unabhängig voneinander auf; man kann deshalb die Mischung als eine neue Gasart betrachten, deren Molekulargewicht $m = \frac{1}{\frac{x}{32} + \frac{1-x}{28}}$, worin x der Sauerstoffgehalt in 1 kg Luft ist.

Ideale feste Stoffe.

Ich habe gefunden, daß die Zustandsgleichung für die festen Stoffe, deren Ausdehnungskoeffizienten und Elastizitätskoeffizienten sehr nahe als konstant betrachtet werden können, durch die Gleichung ausgedrückt wird:

$$pv = RT - K \log \operatorname{nat} \frac{v}{v_0} \quad \ldots\ldots \quad (16)$$

Hier sind R, K und v_0 konstante Größen, die für jeden einzelnen Stoff verschieden sind; v_0 kann als das Volum des Stoffes beim absoluten Nullpunkt[3]) betrachtet werden. Die Größe R wird durch die Gleichung bestimmt:

$$R = \frac{10}{Am} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (17)$$

Wie man sieht, findet eine bemerkenswerte Analogie mit den Gesetzen des festen und des gasförmigen idealen Zustandes statt. Ist das Volum des Stoffes bei 0° C. gleich v', und ist der Ausdehnungskoeffizient α und der Elastizitätskoeffizient E, so ist gemäß den gewöhnlichen Definitionen

$$\alpha = \frac{1}{v'} \frac{\partial v}{\partial T} \text{ und } E = -v' \frac{\partial p}{\partial v}.$$

Mit Hilfe der Zustandsgleichung findet man dann:

$$\alpha = \frac{R}{v'\left(p + \frac{K}{v}\right)} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (18)$$

$$\text{und } E = \frac{v'}{v}\left(p + \frac{K}{v}\right) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (19)$$

Da nun jedoch v und v' etwas verschieden sind, und K eine sehr große Größe ist, so kann man mit hinreichender Genauigkeit schreiben:

$$\alpha = \frac{R}{K} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (18^a)$$

$$E = K\gamma \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (19^a)$$

[145] wo $\gamma = \frac{1}{v'}$ das Gewicht von 1 cbm bei 0° C. ist. Durch Elimination von K erhält man $R = \frac{\alpha E}{\gamma}$; infolge

Gleichung (17) ist nun: $mR = \frac{10}{A}$ eine konstante Größe; man sieht also, daß der Ausdruck $\frac{m\alpha E}{\gamma}$ eine konstante Größe ist, was bereits früher von *Vogel* gefunden wurde, jedoch wenig beachtet blieb, da keine besondere Bedeutung in diesem Ausdruck zu liegen schien, und das Gesetz als empirisch betrachtet wurde.

Die Gleichungen (18^a) und (19^a) zeigen deutlich, daß die Zustandsgleichung für den angenommenen Fall gilt, daß α und E Konstanten innerhalb der für die Praxis allgemein vorkommenden Fälle sind. Um die Richtigkeit von Gleichung (17) zu zeigen, habe ich in unten stehender Tab. III den Elastizitätskoeffizient E berechnet. Man kann keine sonderlich große Übereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Werten erwarten, teils weil E nicht dadurch bestimmt ist, daß man den Stoff gleichmäßig von allen Seiten komprimiert hat, was natürlich von der Zustandsgleichung gefordert wird, teils weil die Metalle nicht absolut rein sind, und man sieht am besten, einen wie großen Einfluß ein fremder Bestandteil hat, indem man die Elastizitätskoeffizienten für Schmiedeeisen, Stahl und Gußeisen vergleicht; in diesen drei Stoffen steigt der Kohlenstoffgehalt ungefähr von 0,2—1,0—2,0 %, während E ungefähr 20000, 30000 und 10000 kg pro qmm ist.

Mit Hilfe von Gleichung (6) in Verbindung mit (16) findet man:

$$c_p - c_v = \frac{ATR^2}{pv + K} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (20)$$

oder hinreichend genau:

$$c_p - c_v = ATR\alpha \quad \ldots\ldots\ldots \quad (20^a)$$

Nun ist die Wärmekapazität c_p aus *Regnaults* Versuchen bekannt, und man kann daher c_v und daraus das Verhältnis $k = \frac{c_p}{c_v}$ berechnen.

Diese Berechnung ist in Tab. IV angeführt und zum Vergleich ist die *Edlund*sche Berechnung von k mit Hilfe seiner Versuche über die Ausdehnung von Metalldrähten angeführt, sowie *Wertheims* Bestimmung von k mittels Schallgeschwindigkeit, doch sind diese sehr unsicher und variieren stark.

[146]

Tab. III.

Name	m	R ber.	γ	bei 0° 1000 α	E	
					berechn.	beobachtet
Sn	118	35,9	7300	0,0610	4300	3700— 4600
Ag	108	39,3	10300	0,0543	7450	7100— 7800
Cu	63,5	66,8	8940	0,0444	13450	10500—12500
Au	197	21,5	18040	0,0408	9500	8100— 8600
Pd	106,5	39,8	11350	0,0303	14900	12000
Pt	197,5	21,5	21080	0,0255	17770	16000—17200
Fe	56	75,7	7750	0,0350	16760	10000—30000
Cd	112	37,9	8660	0,0808	4060	4000— 6000
Zn	65,2	65,0	7000	0,0822	5530	6800— 9600
Pb	207	20,5	11230	0,0818	2810	1700— 2300

Tab. IV.

Name	c_p	c_v	k ber.	k nach *Edlund*	k nach *Wertheim*
Ag	0,05701	0,05564	1,0246	1,0203	1,0257
Cu	0,09515	0,09325	1,0204	1,0167	1,0158
Pt	0,03293	0,03258	1,0108	1,0067	
Au	0,03240	0,03184	1,0176	1,0099	1,1035
Stahl	0,11380	0,11210	1,0151	1,0095	1,0245

---

[159] (Forhandlinger 1867, 6. Dezember).

II.

Über die Zustandsgleichung der Dämpfe.[4])

Benutzt man die gleichen Bezeichnungen, wie in der vorhergehenden Abhandlung, so hat man für alle Stoffe 2 Gleichungen:

$$dQ = c\,dT + dl + Ap\,dv \quad \ldots\ldots (1)$$

$$\frac{\partial l}{\partial v} = AT\frac{\partial p}{\partial T} - Ap \quad \ldots\ldots (2)$$

worin $\frac{\partial l}{\partial v}$ und $\frac{\partial p}{\partial T}$ partielle Differentiale sind:

die Zustandsgleichung für jeden Stoff kann unter die Form gebracht werden:

$$pv = RT + X \quad \ldots \ldots \ldots \quad (3)$$

wo X als eine Funktion zweier beliebiger Größen der 3 Variabeln p, v und T betrachtet werden kann. Für den idealen Gaszustand ist $X = 0$, und da zu gleicher Zeit die innere latente Wärmeveränderung oder $dl = 0$, so kann man schließen, daß X und l in nahem Zusammenhang mit einander stehen.

Um X zu bestimmen, wird es das bequemste sein, zunächst zu untersuchen, ob X nur von einer der variablen Größen p, v oder T abhängt.

Wenn wir annehmen, daß $X = f(p)$, so wird für den gleichen Wert von p der Wert $R = p\frac{(v' - v)}{(T' - T)}$. In unten stehender Tab. I sind *Hirns* und *Regnaults* Versuche über Wasserdampf zusammengestellt und R nach dieser Formel berechnet.

Tab. I.

p Atmosphären	v	t	R
1	1,651	100°	
1	1,74	118,5	0,00535
1	1,55	141	0,00489
3,5	0,508	139,2	
3,5	0,591	196	0,00543
3,5	0,6574	246,5	0,00469
4	0,4484	144	
4	0,4822	165	0,00644
4	0,5220	200	0,00456
4	0,5752	246	0,00460
5	0,3636	152,2	
5	0,3758	165,5	0,00595
5	0,4140	205,0	0,00450

[160] Man sieht hieraus deutlich, daß R abnimmt, wenn v wächst, folglich ist X nicht von p allein abhängig. Setzt man nun $X = f(v)$, so erhält man für zwei gleich große Werte von v den Wert $R = \frac{v(p' - p)}{(T' - T)}$. Hiernach ist R in

der beifolgenden Tab. II berechnet, woraus man ebenso sieht, daß X nicht eine Funktion von v allein ist.

Tab. II.

p	v	T	R
3,00	0,697	200,0	
2,50	0,697	127,8	0,0048
4,00	0,4822	165,0	
3,70	0,4822	141,2	0,0061
5,00	0,4140	205,0	
4,35	0,4140	147,0	0,0045
1,00	1,85	141,0	
0,88	1,85	97,6	0,0050
4,00	0,5752	246,0	
3,05	0,5752	137,5	0,0049

Setzt man endlich $X = f(T)$, so würde pv konstant sein, wenn die Temperatur konstant ist; mit anderen Worten man würde das *Mariotte*sche Gesetz haben, welches, wie bekannt, nicht auf die Dämpfe zutrifft, und eine nähere Untersuchung ist deshalb hier überflüssig. Man muss also annehmen, daß X von 2 oder 3 Größen p, v und T abhängt. Welche zwei man wählt, ist eigentlich gleichgültig, da es aber denkbar ist, daß X eine weniger komplizierte Funktion von z. B. p und v als von v und T ist, so muß man hierauf achten. Es ist deutlich, daß sowie man eine bestimmte Form für X aufstellt, man mit Hilfe von Gleichung (2) $\frac{\partial l}{\partial v}$ bestimmen kann; ich will indes eine andere Methode anwenden, welche mir fruchtbarer erscheint. Wie bemerkt, besteht ein enger Zusammenhang zwischen l und X, und ich will daher eine Gleichung zwischen diesen beiden aufstellen:

$$F(l, X, v, p, T) = 0 \quad \ldots \ldots \quad (4)$$

und daraus sowohl l wie X bestimmen.

Für den Gaszustand oder den Dampfzustand stelle ich allgemein folgende Hypothese auf:

$$dl = \alpha dX + \vartheta dT \quad \ldots \ldots \quad (5)$$

Da dl und dX vollständige Differentiale sind, so schließt man, daß:

$$\vartheta = f(T) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (6)$$

[161] Mit Hilfe der Gleichungen (2), (3) und (5) kann man nun die Form von X bestimmen, und man kann zwei Fälle unterscheiden:

Erster Fall: $X = F(v, T)$.

Aus Gleichung (5) erhält man $\frac{\partial l}{\partial v} = \alpha \frac{\partial X}{\partial v}$, und dies in Gleichung (2) eingesetzt ergibt:

$$\alpha \frac{\partial X}{\partial v} = AT \frac{\partial p}{\partial T} - Ap.$$

Nach Gleichung (3) ist: $\frac{v\,dp}{dT} = R + \frac{dX}{dv}$; führt man hierin den Wert von $\frac{dp}{dT}$ ein, und setzt man zugleich den Wert für p ein, so erhält man:

$$X = T \frac{\partial X}{\partial T} - v \frac{\alpha}{A} \frac{\partial X}{\partial v} \quad \ldots\ldots\ldots (7)$$

Das allgemeine Integral dieser Gleichung ist:

$$Xv^{\frac{A}{\alpha}} = f\left(\frac{X}{T}\right) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (8)$$

was auch durch die Gleichung ausgedrückt werden kann:

$$Xv^{\frac{A}{\alpha}} = F\left(Tv^{\frac{A}{\alpha}}\right) \quad \ldots\ldots\ldots (8^a)$$

worin f und F willkürliche Funktionen bezeichnen.

Zweiter Fall: $X = f(p, v)$.

Da in Gleichung (2) $\frac{\partial l}{\partial v}$ das partielle Differential bezeichnet, wenn $T =$ konstant, so erhält man:

$$\frac{\partial l}{\partial v} = \alpha \frac{\partial X}{\partial v} + \frac{\partial X}{\partial v} \cdot \frac{\partial p}{\partial v} = AT \frac{\partial p}{\partial T} - Ap.$$

Bestimmt man nun $\frac{\partial p}{\partial v}$ und $\frac{\partial p}{\partial T}$ aus Gleichung (3), und eliminiert T, so erhält man:

$$X = \left(1 + \frac{\alpha}{A}\right) p \frac{\partial X}{\partial p} - \frac{\alpha}{A} v \frac{\partial X}{\partial v} \quad \ldots\ldots (9)$$

Das allgemeine Integral dieser Gleichung kann geschrieben werden:

$$X v^{\frac{A}{\alpha}} = F\left(\frac{X}{p^{\frac{1}{\left(1+\frac{\alpha}{A}\right)}}}\right) \quad \ldots\ldots (10)$$

oder wenn man X als explizite Funktion haben will:

$$X v^{\frac{A}{\alpha}} = f\left(p^{\frac{1}{\left(1+\frac{\alpha}{A}\right)}} v^{\frac{A}{\alpha}}\right) \quad \ldots\ldots (10^a)$$

[**162**] worin f und F willkürliche Funktionen bezeichnen. Setzt man $1 + \frac{A}{\alpha} = \varepsilon$, so kann diese Gleichung geschrieben werden:

$$X v^{\varepsilon-1} = f\left(p^{\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon}} v^{\varepsilon-1}\right),$$

oder, wenn man setzt:

$$f\left(p^{\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon}} v^{\varepsilon-1}\right) = f\left((p v^{\varepsilon})^{\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon}}\right) = \varphi(p v^{\varepsilon}),$$

$$X = \frac{\varphi(p v^{\varepsilon})}{v^{\varepsilon-1}} \quad \ldots\ldots (11)$$

Wird dieser Wert von X in die Zustandsgleichung eingeführt, so erhält man:

$$p v = R T + \frac{\varphi(p v^{\varepsilon})}{v^{\varepsilon-1}} \quad \ldots\ldots (12)$$

Da es wahrscheinlich ist, daß Gleichung (11) in ihrer Form einfacher ist, als Gleichung (8^a), so will ich bis auf weiteres diese Form für die Zustandsgleichung beibehalten. Ferner kann man schließen, da alle Stoffe gleich große Molekularvolume im Gaszustande haben, wenn sie hinreichend weit von ihrem Kondensationspunkt entfernt sind, also:

$$R m = \text{konstant} \quad \ldots\ldots (13)$$

wo m das Molekulargewicht bezeichnet.

Führt man in Gleichung (5) $X = pv - RT$ ein, und setzt man $\alpha = \frac{A}{\varepsilon - 1}$, so erhält man:

$$dl = \frac{A}{\varepsilon - 1} d(pv) + \left(\vartheta - \frac{AR}{\varepsilon - 1}\right) dT \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

Mit Hilfe davon schreibt sich Gleichung (1):

$$dQ = \left(c + \vartheta - \frac{AR}{\varepsilon - 1}\right) dT + \frac{A}{\varepsilon - 1} d(pv) + A p dv \quad (15)$$

oder, wenn man setzt:

$$c + \vartheta - \frac{AR}{\varepsilon - 1} = c' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

$$dQ = c' dT + \frac{A\varepsilon}{\varepsilon - 1} p dv + \frac{A}{\varepsilon - 1} v dp \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

Nimmt man an, daß $c' = 0$, so erhält man das *Hirn*sche Gesetz, und setzt man $\frac{\varphi(pv^{\varepsilon})}{v^{\varepsilon - 1}} = \beta p^{\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon}} + \gamma v^{1 - \varepsilon}$, worin β und γ konstante Größen sind, so erhält man, wenn man $\gamma = 0$ setzt, *Zeuners* Gesetz für die Dämpfe, und wenn man $\beta = 0$ setzt, *Schmidts* Gesetz für dieselben.

[**163**] In dem Vorhergehenden stellte ich das Gesetz für die wahre spezifische Wärme c auf, daß für alle einfachen Stoffe cm = konstant sei. Bezeichnet man die Anzahl Atome in einer Molekel mit i, so nehme ich an, daß für alle Stoffe, sowohl einfache wie zusammengesetzte ist:

$$\frac{cm}{i} = \text{konstant}^{5)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

Bezeichnet man die Wärmekapazität bei konstantem Druck mit c_p und die Wärmekapazität bei konstantem Volum mit c_v, so erhält man mit Hilfe von Gleichung (17):

$$\left.\begin{aligned} c_p &= c' + \frac{A\varepsilon}{\varepsilon - 1} p \frac{\partial v}{\partial T} \\ c_v &= c' + \frac{A}{\varepsilon - 1} v \frac{\partial p}{\partial T} \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

Für den speziellen Fall, daß $\vartheta = 0$ und $X = 0$, wird:

$$c_p = c + AR \text{ und } c_v = c,$$

woraus $c_p = c_v + AR$, wie aus der mechanischen Wärmetheorie bekannt. Erteilt man nun den Konstanten in Gleichung (13) und (18) vorläufige Werte, nämlich: $Rm = \frac{2}{A} = 848$ und $\frac{cm}{i} = 2,41$, so erhält man:

$$c + AR = \frac{(2,41 \cdot i + 2)}{m} \quad \ldots\ldots \quad (20)$$

Mit Hilfe dieser Formel habe ich die Werte i in unten stehender Tabelle berechnet und diese mit *Regnaults* Werten von c_p zusammengestellt.

Tab. III.

Name	Formel	m	i	$c + AR$	c_p
Wasserstoff	H_2	2	2	3,4100	3,4090
Sauerstoff	O_2	32	2	0,2131	0,2175
Stickstoff	N_2	28	2	0,2436	0,2438
Kohlenoxyd	CO	28	2	0,2436	0,2450
Kohlensäure	CO_2	44	3	0,2098	0,2025
Stickstoffoxydul	N_2O	44	3	0,2098	0,2238
Stickstoffoxyd	NO	30	2	0,2273	0,2317
Schweflige Säure	SO_2	64	3	0,1442	0,1553
Salzsäure	HCl	36,5	2	0,1868	0,1852
Schwefelwasserstoff	H_2S	34	3	0,2715	0,2432
Ammoniak	NH_3	17	4	0,6847	0,5084
Grubengas	CH_4	16	5	0,8781	0,5929
Ölbildendes Gas	C_2H_4	28	6	0,5878	0,4040
Terpentinöl	$C_{10}H_{16}$	136	26	0,4754	0,5061
Essigäther	$C_4H_8O_2$	88	14	0,4061	0,4008

[164] Da diese Gase indes nicht genau *Mariottes* Gesetz folgen, so kann man keinen Schluß mit Hinsicht auf ϑ ziehen. Ich will deshalb eine andere Art zur Bestimmung von ϑ zeigen.

Regnault hat für mehrere Stoffe die gesamte Wärmemenge λ bestimmt, welche dazu nötig ist, zuerst 1 kg Flüssigkeit von $0°$ C. bis $t°$ zu erwärmen und darauf in Dampf von gleicher Temperatur und unter dem entsprechenden Druck p überzuführen. Angenähert kann man nun λ auf folgende Weise berechnen. Läßt man die äußere Arbeit während der Erwärmung der Flüssigeit außer Betracht, und bezeichnet man

mit u das Volum von 1 kg Flüssigkeit, welches im Vergleich zu 1 kg Dampf als konstante Größe betrachtet werden kann, so ist die totale innere Wärmemenge, welche während dieses Prozesses aufgenommen wird: $\lambda - Ap(v-u)$, indem $Ap(v-u)$ die äußere Arbeit während der Verdampfung ist. Diese Wärmemenge kann indes auf eine andere Weise bestimmt werden. Erst kann man die Flüssigkeit bei 0° C. verdampfen lassen, und darauf kann man den Dampf auf $t°$ erwärmen; nennt man nun die innere latente Wärme für die Verdampfung bei 0° C. ϱ_0, so ist die totale innere Wärmemenge nach Gleichung (15) gleich:

$$\varrho_0 + \frac{A}{\varepsilon - 1}(pv - p_0 v_0) + \int_{T_0}^{T} c' dT,$$

worin p_0, v_0 und T_0 Druck, Volum und absolute Temperatur bei 0° C. bedeuten. Wir erhalten folglich:

$$\lambda = Ap(v-u) + \varrho_0 + \frac{A}{\varepsilon - 1}(pv - p_0 v_0) + \int_{T_0}^{T} c' dT \quad (21)$$

Diese Gleichung kann nun zur Bestimmung von c' dienen, welches wieder ϑ bestimmt.

Annäherungsformeln.

Die einfachste Form für X ist, wie bemerkt:

$$\beta p^{\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon}} + \gamma v^{1-\varepsilon};$$

ich will nun einige vorläufige Berechnungen mit diesem Ausdruck anstellen; zur Bestimmung von R nimmt man an: $R = \frac{848}{m}$.

1) Wasserdampf (H_2O); $m = 18$; $R = 47{,}1$; $\varepsilon = \frac{4}{3}$; $\beta = 300$; $\gamma = -4100$. Weiter kann man angenähert setzen: $c' = 0$; nun ist $c' = c + \vartheta - \frac{AR}{\varepsilon - 1}$; nimmt man nun

$$c = \frac{2{,}41 i}{m} = 0{,}4017,$$

so erhält man: $\vartheta = 0{,}0683$. Die Gleichungen (12) und (17) bekommen dann die Form:

$$pv = 47{,}1\,T + 300 p^{\frac{1}{4}} - 4100 v^{-\frac{1}{3}}.$$
$$dQ = 4Apdv + 3A \cdot vdp.$$

[165] Aus Gleichung (19) findet man: $c_p = \frac{0,4444}{\left(1 - \frac{1367}{pv^\varepsilon}\right)}$,

wo überall p in kg pro qm ausgedrückt ist. Läßt man in Gleichung (21) u im Vergleich mit v außer Betracht, so erhält man:

$$\lambda = 4Apv + 477.$$

Mit Hilfe dieser Formel sind folgende Werte von v und λ berechnet und mit *Regnaults* und *Hirns* Versuchen zusammengestellt. Das Volumen v ist indes nicht direct von *Regnault* beobachtet, sondern von *Zeuner* mit Hilfe des Drucks und der latenten Verdampfungswärme berechnet, welche mit großer Genauigkeit von *Regnault* beobachtet sind. Was die Wärmekapazität bei konstantem Druck c_p betrifft, so hat *Regnault* sie als konstant angesehen und im Mittel $c_p = 0,4805$ gefunden. Obige Formel ergiebt für 1 Atm. Druck $c_p = 0,4767$ und für 9 Atm. Druck $c_p = 0,5039$ für gesättigten Dampf; dagegen zeigt die Formel, daß je mehr der Dampf sich von seinem Sättigungspunkt entfernt, um so geringer c_p wird und sich der Grenze 0,4444 nähert.

Tab. IV.

p Atmosphären	Wasserdampf					
	trockener gesättigter			überhitzter		
	t	v beob.	v ber.	t	v beob.	v ber.
0,006052	0°	210,66	208,01			
0,04151	30°	33,27	33,47			
1,0	100°	1,6504	1,6569	118,5	1,74	1,747
1,0	-	-	-	141	1,85	1,856
3,0	133,91	0,5874	0,5887	200	0,697	0,6978
3,5	139,24	0,5082	0,5092	196	0,591	0,5900
3,5	-	-	-	246,5	0,6574	0,6605
4	144,0	0,4484	0,4490	165	0,4822	0,4761
4	-	-	-	200	0,522	0,5192
4	-	-	-	240	0,5752	0,5756
5	152,22	0,3636	0,3640	162,5	0,3758	0,3746
5	-	-	-	205	0,414	0,4168
9	175,77	0,2095	0,2094			
14	195,54	0,1383	0,1382			

[166] Tab. V.

Gesättigter Wasserdampf.

t	λ beob.	λ ber.	t	λ beob.	λ ber.
0°	606,5	601,32	144°	650,42	651,86
50°	621,75	619,20	184,5	662,77	663,06
100°	637,0	637,95	200	667,5	677,01

2) Ätherdampf ($C_4H_{10}O$); $m = 74$; $R = 11{,}5$; $\varepsilon = \frac{3}{2}$; $\beta = 30$; $\gamma = -400$; $c' = 0{,}36$, und setzt man $c = 0{,}4885$, so erhält man $\vartheta = -0{,}0743$. Die Gleichungen für Ätherdampf werden dann, wenn man p in kg pro qm ausdrückt:

$$pv = 11{,}5\,T + 30p^{\frac{1}{3}} - 400v^{-\frac{1}{2}}.$$

$$dQ = 0{,}36\,dT + 3Apdv + 2Avdp.$$

$$\lambda = 0{,}36t + 3Apv + 70{,}5.$$

$$c_p = 0{,}36 + \frac{0{,}08137}{1 - \frac{200}{pv^{\varepsilon}}}.$$

Für gesättigten Dampf erhält man: $c_p = 0{,}4649$ bei 100° C. und 0,4723 bei 120° C.; *Regnault* hat im Mittel gefunden 0,4797, einen Wert, der also etwas größer ist.

Tab. VI. Tab. VII.

Trockener gesättigter Ätherdampf.

p Atmosphären	t	v beob.	v ber.	t	λ beob.	λ ber.
0,2427	0°	1,2733	1,2733	0°	94,00	93,09
1,1935	40°	0,2866	0,2875	40°	111,11	109,91
2,2697	60°	0,1574	0,1569	60°	119,00	118,23
3,9774	80°	0,0929	0,0920	80°	126,44	126,32
6,5175	100°	0,0575	0,0575	100°	133,44	133,90
10,1568	120°	0,0363	0,0365	120°	140,00	140,66

Trotzdem die mittlere Abweichung zwischen den nach meiner Formel berechneten Werten von v und den nach *Regnaults* Versuchen berechneten Werten desselben (v beob.) geringer

als 0,4 % ist, muß ich doch das Ganze als Annäherungsformeln betrachten, welche indes vollkommen brauchbar für alle praktischen Zwecke sind, und zwar speziell für [167] das Verhalten des Wasserdampfes im Hinblick auf ihre Anwendung zu technischen Zwecken.

Spezielle Methode zur Bestimmung von $\varphi(pv^\varepsilon)$.

Bezeichnet man das Molekularvolumen mit $V = mv$, und setzt man:

$$\frac{\varphi(pv^\varepsilon)}{v^{\varepsilon-1}} = \frac{\psi(pV^\varepsilon)}{V^{\varepsilon-1}},$$

und multipliziert man Gleichung (12) mit m und setzt $Rm = R_0$ (siehe Gleichung (13)), so erhält man:

$$pV = R_0 T + m\frac{\psi(pV^\varepsilon)}{V^{\varepsilon-1}} \quad \ldots\ldots \quad (22)$$

Nimmt man nun an, daß es **eine Klasse von Stoffen** gibt, für welche die ψ-Funktion so beschaffen ist, daß:

$$m\frac{\psi(pV^\varepsilon)}{V^{\varepsilon-1}} - m_1\frac{\psi_1(pV^\varepsilon)}{V^{\varepsilon-1}} = (m_1 - m)f(p_1 V),$$

und betrachtet man zwei solche Stoffe unter gleichem Druck p und mit gleichen Molekularvolumen V, so findet man die Temperaturdifferenz zwischen ihnen, wenn die Temperatur des letzten Körpers T_1 ist und sein Molekulargewicht $= m_1$, mit Hilfe von Gleichung (22):

$$T_1 - T = \frac{m_1 - m}{R_v} \cdot f(p_1 V) \quad \ldots\ldots \quad (23)$$

Folglich wird für solche Stoffe die **Temperaturdifferenz proportional dem Molekulargewicht sein**, und zugleich sieht man, daß je mehr sie sich von dem Kondensationspunkt entfernen, um so geringer diese Differenz wird und sich 0 nähert, indem sich $f(p, V)$ 0 nähert. Nehmen wir weiter an, daß eine Klasse von Stoffen existiert, welche bei gleichem Druck gleiche Molekularvolume bei ihrem Sättigungspunkt haben, oder was dasselbe ist, bei dem Siedepunkt der Flüssigkeit, so besagt Formel (23): **für solche Stoffe ist die Differenz zwischen den Siedepunkten proportional dem Molekulargewicht bei ein und demselben Druck.** Dieser Satz enthält als **Spezialfall** das *Kopp*sche Gesetz der

Siedepunkte von homologen Stoffen. Da wir aus der Formel sehen, daß die Siedepunktsdifferenz von p und V abhängt, so ist es sehr natürlich, wie *Kopp* gefunden hat, daß nicht alle homologen Reihen die gleiche Differenz haben. Formel (23) kann zur Bestimmung der ψ-Funktionen auf empirischem Wege dienen, wenn man Versuche an homologen Stoffen ausführt.

[168] Ausdehnung und Kompression der Dämpfe.

1) Ausdehnung und Kompression unter konstantem Druck. In diesem Fall ist $p =$ konst., $dp = 0$. Die zugeführte Wärmemenge wird: $Q = \int_{T_0}^{T} c' dT + \frac{A\varepsilon}{\varepsilon - 1} p_0 (v - v_0)$ und die äußere Arbeit: $L = p_0 (v - v_0)$, wo p_0, v_0 und T_0 Druck, Volumen und Temperatur beim Beginn bezeichnet. Die Wärmekapazität bei konstantem Druck, welche variabel ist, bestimmt man aus der Formel:

$$c_p = c' + \frac{\frac{AR\varepsilon}{\varepsilon - 1}}{1 - \varepsilon \varphi'(pv^\varepsilon) + (\varepsilon - 1) \frac{\varphi(v^\varepsilon)}{pv^\varepsilon}}.$$

2) Ausdehnung und Kompression bei konstanter Temperatur; $dT = 0$; hieraus erhält man:

$$dQ = \frac{A\varepsilon}{\varepsilon - 1} p dv + \frac{A}{\varepsilon - 1} v dp = \frac{A}{\varepsilon - 1} \cdot \frac{d(pv^\varepsilon)}{v^{\varepsilon - 1}},$$

und da $pv = RT_0 + \frac{\varphi(pv^\varepsilon)}{v^{\varepsilon - 1}}$, so erhält man:

$$Q = \frac{ART_0}{\varepsilon - 1} \int_{v_0}^{v} \frac{d(pv^\varepsilon)}{pv^\varepsilon - \varphi(pv^\varepsilon)}.$$

Die ausgeführte äußere Arbeit

$$L = \int Apdv = \frac{Q}{A} - \frac{1}{\varepsilon - 1} (pv - p_0 v_0).$$

Die Gleichung für die isothermische Linie ist:

$$\frac{pv^\varepsilon - \varphi(pv^\varepsilon)}{v^{\varepsilon - 1}} = \text{konst.}$$

3) Ausdehnung und Kompression ohne äußere Wärmezufuhr und ohne äußere Wärmeableitung; $dQ = 0$. Man erhält dann:

$$c' \frac{dT}{T} = - \frac{AR}{\varepsilon - 1} \cdot \frac{d(pv^\varepsilon)}{pv^\varepsilon - \varphi(pv^\varepsilon)}.$$

Integriert man diese Gleichung und eliminiert T mit Hilfe der Zustandsgleichung, so erhält man die Gleichung für die adiabatische Linie. Die ausgeführte äußere Arbeit wird:

$$L = \frac{1}{A} \int_{T_0}^{T} c' dT + \frac{1}{\varepsilon - 1} (p_0 v_0 - pv).$$

4) Keine Ausdehnung und keine Kompression findet statt; $dv = 0$. Die zugeführte Wärmemenge wird dann:

$$Q = \int_{T_0}^{T} c' dT + \frac{A v_0}{\varepsilon - 1} (p - p_0).$$

Die Wärmekapazität bei konstantem Volumen c_v wird:

$$c_v = c' + \frac{\frac{AR}{\varepsilon - 1}}{1 - \varphi'(pv^\varepsilon)}.$$

[169] 5) Ausdehnung und Kompression, wenn die totale innere Wärmemenge konstant ist; $c \cdot dT + dl = 0$, oder: $c' dT + \frac{A}{\varepsilon - 1} d(pv) = 0$. Hieraus erhält man:

$$\frac{A}{\varepsilon - 1} pv + \int c' dT = \text{konst.}$$

Eliminiert man T mit Hilfe der Zustandsgleichung, so erhält man die Gleichung für die isodynamische Linie. Die äußere Arbeit ist $L = \frac{Q}{A}$ und $Q = AL = A \int_{v_0}^{v} p dv$. In dem speziellen Falle, daß $c' = 0$, welcher annähernd für Wasserdampf zutrifft, wird die Gleichung für die adiabatische Linie: $pv^\varepsilon =$ konstant, und die Gleichung für die isodynamische Linie $pv =$ konstant.

(Forhandlinger 1868, 21. Februar.)

[15] III.

Veränderung des Aggregatzustandes.

Wie bekannt, scheinen die meisten Stoffe in den drei Aggregatzuständen vorkommen zu können, nämlich in festem, flüssigem und dampfförmigem Zustand. Folglich können auch drei Übergangszustände vorkommen: Der Stoff kann übergehen von fest in flüssig (Schmelzung), er kann übergehen von flüssig in dampfförmig (Verdampfung), oder er kann endlich direkt übergehen von fest in dampfförmig (Sublimation). Solange der Stoff sich in einer bestimmten Aggregatform befindet, wird seine Zustandsgleichung durch eine einzige Beziehung zwischen dem Druck p, dem Volumen v und der Temperatur T ausgedrückt; diese Gleichung enthält also zwei unabhängige Variable; für den Übergang von einem Aggregatzustand zu einem anderen gilt eine neue Gleichung zwischen diesen drei Größen, und es bleibt daher nur eine unabhängige Variable. Ich will nun die allgemeine Art vorzugehen zeigen, um diese neue Gleichung zu bestimmen . . . .

[Die weiteren Erwägungen führen zu thermodynamisch begründeten Interpolationsformeln für die Maximalspannungen von Dämpfen von der Form:

$$\log p = \alpha + \beta \log T + \frac{\gamma}{T},$$

deren Konstanten aus Versuchsdaten ermittelt werden; es zeigt sich, daß für gesättigten

Wasserdampf $\log p = 19{,}8224 - \frac{2770}{T} - 3{,}7 \log T$ [0°—230°]

Ätherdampf $\log p = 13{,}486 - \frac{1733}{T} - 2 \log T$ [0°—120°]

Schwefelkohlenstoff $\log p = 12{,}67986 - \frac{1689{,}3}{T} - 1{,}8 \log T$ [0°—150°]

gute und praktisch wertvolle Näherungen sind. Angesichts der *van der Waals*schen Theorie dürften die Einzelheiten der Ableitung heute nicht mehr das Interesse bieten, was ihnen früher gebührte. *R. A.*]

[27] . . . .

In jedem Falle sieht man den großen Nutzen der Formel als Interpolationsformel für einen beliebigen Stoff ein.

Zum Schluß will ich bemerken, daß ich hier die drei Aggregatzustände, den festen, den flüssigen und den dampfför-

migen Zustand betrachtet habe; es gibt indes mehr Aggregatzustände als diese, in denen ein Stoff vorkommen kann. In der Molekulartheorie [28] muss nämlich ein jeder Zustand, der seine besondere Gleichung zwischen p, v und t besitzt, als ein eigener Aggregatzustand betrachtet werden, und deshalb sind alle sogen. allotropischen Zustände oder isomeren Modifikationen als neue Aggregatzustände zu betrachten.[6]) Ein genaues Studium dieser wird ohne Zweifel interessante Aufschlüsse über die Zustandsgleichungen der Stoffe ergeben.

IV.

Die Schmelzwärme der Metalle.

In einer vorhergehenden Abhandlung habe ich gezeigt, daß die Zustandsgleichung für den sogen. festen Zustand geschrieben werden kann:

$$pv = RT - K \log \text{nat} \frac{v}{v_0} \quad \ldots \ldots \quad (1)$$

oder, wenn man das letzte Glied in Reihe entwickelt und nur die erste Potenz beibehält, erhält man:

$$pv = RT - K\left(\frac{v - v_0}{v_0}\right) \quad \ldots \ldots \quad (1^a)$$

In dieser Gleichung, die ich bis auf weiteres nur auf Metalle angewandt habe, bezeichnen R, K und v_0 konstante, für jeden Stoff spezifische Größen, und nennt man γ das Gewicht von 1 kg des Stoffes, so war annähernd:

der Elastizitätskoeffizient $E = K\gamma$

und der Ausdehnungskoeffizient $\alpha = \frac{R}{K}$.

Spätere Untersuchungen haben mir gezeigt, daß die Schmelzwärme, die ich mit ϱ bezeichnen will, proportional K ist, oder:

$$\frac{\varrho}{K} = \text{konstant} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (2)$$

Führt man diesen Wert für K ein, so erhält man folglich das neue Gesetz:

$$\frac{\varrho\gamma}{E} = \text{konstant} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (3)$$

Da weiter Rm = konstant, so kann das Hauptresultat dieser Untersuchung folgendermaßen ausgesprochen werden:

Ein jeder Stoff hat eine besondere Konstante K, mit Hilfe deren man den Ausdehnungskoeffizienten α des Stoffes, seinen Elastizitätskoeffizienten E und seine Schmelzwärme ϱ berechnen kann.[7])

Setzt man vorläufige Zahlwerte ein, und bezeichnet man das Molekulargewicht mit m, so erhält man:

[**29**]
$$\alpha = \frac{4240}{mK}\,.$$
$$E = K\gamma = \frac{mK}{mv}\,.$$
$$\varrho = \frac{K}{40000}\,.$$

In Tab. I findet man die angenommenen Werte von K, sowie die von v_0, welche nach der Formel berechnet sind: $v_0 = v_0'(1 - 273\alpha)$, worin v_0' das Volumen bei 0° C., $\gamma_0 = \frac{1}{v_0}$ ist.

In Tab. II findet man die berechneten und beobachteten Werte von α, E und ϱ.

Tab. I.

Name	m	$mv_0\,10^{-3}$	$\gamma_0\,10^{-3}$	$mK10^{-6}$	$K\,.\,10^{-3}$
Eisen	56	7,0	8,0	120	2143
Platin	197,5	9,3	21,2	160	810
Gold	197	10,3	19,1	95	482
Palladium	106,5	9,3	11,45	130	1220
Silber	108	10,2	10,6	86,4	831
Kupfer	63,5	7,0	9,07	85	1339
Wismut	210	21,2	9,91	106	505
Antimon	122	18,0	6,78	133	1090
Zinn	118	16,0	7,375	68	576
Zink	65,2	9,0	7,24	70	1074
Blei	207	18,0	11,5	44	213
Cadmium	112	12,5	8,96	60	536
Aluminium	27	9,7	2,75	65	2410
Quecksilber	200	13,5	14,8	23	115

Diese Art der Darstellung bewirkt, daß die Abweichungen in Tab. II sich wesentlich in den Werten der Ausdehnungskoeffizienten zeigen; man kann daraus schließen, daß das Volumen v in der genauen Zustandsgleichung in einer komplizierteren Funktion als in Gleichung (1) auftritt; genaue Versuche über die Veränderung des Volumens mit der Temperatur und mit dem Druck werden uns allein helfen können, das wahre Gesetz zu finden. Die von mir hier gefundenen Gesetze sind deshalb nur angenäherte [**30**] und mit Rücksicht auf die Genauigkeit von derselben Ordnung wie das *Dulong-Petit*sche Gesetz über die Wärmekapazität.

Tab. II.

Name	Schmelzwärme		Ausdehnungskoeffizienten in 1000 Teilen		Elastizitätskoeffizienten per Quadratmillim.	
	ber.	beob.	ber.	beobachtet	ber.	beobachtet
Eisen	53,6	—	0,0358	0,0366—0,0336	17100	10000—30000
Platin	20,25	—	0,0265	0,0266	17200	16000—17000
Gold	12,05	—	0,0444	0,0440 – 0.0454	9220	8100— 8600
Palladium	30,5	—	0,0326	0,0330—0,0300	13980	12000— 9800
Silber	20,8	21,07	0,0491	0,0572—0,0662	8470	7100— 7800
Kupfer	33,5	—	0,0500	0.0500—0,0543	12100	10500—12900
Wismut	12,63	12,64	0.0400	0,0395—0,0417	5000	—
Antimon	27,25	—	0,0319	0,0317—0,0324	7390	—
Zinn	14,4	14,25	0,0624	0,0689—0,0651	4250	3700— 5000
Zink	26,85	28,13	0,0606	0,0893 – 0,0882	7780	6800— 9600
Blei	5,33	5,37	0,0964	0,0870—0,0840	2440	1700— 2300
Cadmium	13,40	13,58	0,0707	0,0950—0,0970	4800	4000— 6000
Aluminium	60,3	—	0,0652	0,0666	6700	6750— 7170
Quecksilber	2,88	2,83	0,1843	0,1812 (flüssig)	1703	—



[1]

Beitrag zur Theorie der unbestimmten chemischen Verbindungen.

(Forhandlinger i Videnskabs-Selskabet: Christiania, aar 1870.
11. Feb. und 25. März, Seite 1—43.)

I. Einleitung.[8])

Gewöhnlich teilt man die chemischen Verbindungen in zwei Klassen ein, die chemischen Verbindungen in festen Verhältnissen, welche als die eigentlichen chemischen Verbindungen betrachtet werden, und die chemischen Verbindungen in unbestimmten Verhältnissen, welche als uneigentliche chemische Verbindungen angesehen werden, und welche zu stande kommen, wenn zwei oder mehrere Stoffe sich innerhalb gewisser Grenzen in beliebigem Verhältnis verbinden können. Jedoch nehmen zur Zeit die meisten Chemiker an, daß kein wesentlicher Unterschied zwischen diesen beiden Klassen von Verbindungen besteht, was vornehmlich dadurch bekräftigt wird, daß ein Übergang von der einen Klasse zur anderen schrittweise nachgewiesen werden kann. Und betrachtet man die Sache vom mechanischen Standpunkt, so ist es selbstverständlich, daß der Unterschied unmerklich und unwesentlich ist. Eine chemische Verbindung kann nämlich betrachtet werden als ein bestimmter Gleichgewichtszustand zwischen den Atomen der Stoffe, und es ist vorläufig kein Hinderungsgrund dafür vorhanden, daß z. B. die Atome zweier Elemente sich in einer Unendlichkeit von Arten gruppieren können, daß also unendlich viele chemische Verbindungen zwischen denselben existieren können. Eine jede chemische Verbindung oder ein Gleichgewichts-

zustand kann indes nur unter gewissen Bedingungen bestehen, das will sagen unter gewissen Temperatur- und Druckverhältnissen. Wenn wir nun bedenken, dass wir bei unseren Experimenten uns nur innerhalb sehr beschränkter Grenzen bewegen können, so ist es von vornherein wahrscheinlich, daß wir [2] einige Stoffe finden werden, welche nur wenige Verbindungen erzeugen (und diese nannte man Verbindungen in festen Verhältnissen), während wir andere Stoffe finden, welche unter denselben Verhältnissen eine Unendlichkeit von Verbindungen bilden können (und diese nannte man die chemischen Verbindungen in unbestimmten Verhältnissen). Weiter ist es wahrscheinlich, daß, je weniger Atome sich zu einer einheitlichen Gruppe verbinden, desto fester und stabiler in der Regel die Verbindung sein wird, und je zusammengesetzter die Atomgruppe ist, desto leichter das Gleichgewicht gestört werden kann; aber in beiden Fällen sind es chemische Verbindungen, es sind dieselben Kräfte, die sich geltend machen, und deshalb findet man auch stets, daß dieselben Erscheinungen wie z. B. Wärmetönung, Volumveränderung u. s. w. die Bildung sowohl der bestimmten wie der unbestimmten chemischen Verbindungen begleiten. Geht man aber davon aus, daß es nur eine Art von chemischen Verbindungen gibt, so ist die mathematische Theorie auch dieselbe für alle chemischen Verbindungen. Es ist indes von Vorteil, die unbestimmten chemischen Verbindungen zuerst zu behandeln, da man hier eine Unendlichkeit von Verbindungen kennt und daher ein kontinuierliches Phänomen hat. Übrigens kann man die Atome und Molekeln stets als unendlich kleine Größen betrachten, ebenso wie die materiellen Punkte der Mechanik.

Will man versuchen, die unbestimmten chemischen Verbindungen zu klassifizieren, so ist es vielleicht am bequemsten, wesentlich nur auf ihre Stabilität Rücksicht zu nehmen. Man kann daher unterscheiden:

1) Verbindungen, welche sowohl im festen Zustand und im flüssigen Zustand existieren können. Hierhin gehören die eigentlichen Metalllegierungen.

2) Verbindungen, welche nicht im festen, sondern allein im flüssigen Zustand existieren können, und welche aus Stoffen sich bilden, die sich im flüssigen Zustand in allen möglichen Verhältnissen verbinden können. Hierin gehören Salzlösungen, Mischungen von Flüssigkeiten, wie Alkohol und Wasser, von Flüssigkeiten absorbierte Gase.

3) Verbindungen, welche aus Stoffen entstehen, die im flüssigen Zustand sich nicht in allen Verhältnissen verbinden können, sondern nur innerhalb [3] gewisser Grenzen. Hierhin gehören z. B. Mischungen von Wasser und Äther. Bei diesen kann ein Teil des einen Stoffes sich aus der Verbindung in Form einer Flüssigkeit ausscheiden und wird infolge der Schwerkraft den obersten oder untersten Platz einnehmen. Wie übrigens diese Verbindungen sich bei verschiedenem Druck und Temperatur verhalten, ist so wenig untersucht, dass man nicht einmal eine allgemeine Beschreibung darüber geben kann.

In dieser Abhandlung werde ich allein die zweite Klasse der unbestimmten chemischen Verbindungen behandeln, welche durch Salzlösungen, Flüssigkeitsmischungen und durch in Flüssigkeiten gelöste Gase dargestellt wird. Beim ersten Blick erscheinen diese ziemlich verschiedenartig. Bei näherer Betrachtung wird man jedoch leicht finden, daß sie alle zur selben Klasse gehören, und dass der in die Augen fallende Unterschied allein darin liegt, daß sie sich nicht unter vergleichbaren Umständen befinden.[9]) Während so ein Salz und Wasser sich bei 0° C. nicht in allen Verhältnissen verbinden können, sondern nur innerhalb gewisser Grenzen, so erweitert sich die Grenze, je höher die Temperatur steigt, und beim Schmelzpunkt des Salzes können sie sich in allen möglichen Verhältnissen verbinden. Nimmt man Schwefelsäure und Wasser, so findet man, daß diese bei 0° C. sich in allen möglichen Verhältnissen verbinden können; betrachtet man aber dieselben z. B. bei — 30° C., so werden sie sich ebenso verhalten, wie Salz und Wasser, sie werden sich nur innerhalb gewisser Grenzen verbinden und im flüssigen Zustand existieren können. Wir sehen, daß die Erscheinungen ganz analoge sind, wenn wir nur stets von den beiden Stoffen im festen Zustand ausgehen, von Salz und Eis, von fester Schwefelsäure und Eis. Und für beide findet man dieselben Gesetze, daß x Teile des einen Stoffes und y Teile des anderen sich innerhalb gewisser Temperatur- und Druckverhältnisse verbinden und im flüssigen Zustand existieren können. Bei einem bestimmten Druck werden die beiden eine bestimmte Temperatur, den Sättigungspunkt, haben, dies ist die niedrigste Temperatur, bei der sie existieren können. Sinkt die Temperatur tiefer, so wird einer der Stoffe teilweise in fester Form austreten, und es hängt von der Zusammensetzung ab, welcher Stoff es ist, der austritt; in gewissen Fällen ist es das Salz oder feste Schwefel-

säure, in anderen Fällen Eis. Dasselbe gilt natürlich für alle Flüssigkeitsmischungen [4], welche zu dieser Klasse gehören. Betrachten wir ein von Flüssigkeit absorbiertes Gas, z. B. Ammoniak und Wasser, so befindet sich das Gas in Wirklichkeit im flüssigen Zustand, und durch Anwendung genügend tiefer Temperaturen in Verbindung mit passendem Druck kommt man zu dem Punkt, daß der eine der Stoffe teilweise in den festen Zustand übergeht. Betrachtet man eine Mischung von Alkohol und Wasser unter gewöhnlichen Umständen und denkt sie sich eingeschlossen in einen Cylinder, der mit einem Stempel versehen ist, welcher gegen die Flüssigkeit drückt: ist der Druck auf den Stempel 1 Atmosphäre, so wird die Verbindung von Alkohol und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur in flüssigem Zustand bleiben; erhöht man jedoch die Temperatur, so kommt man bald zu dem Punkt, wo die Flüssigkeitsmischung zu verdampfen beginnt und den Stempel hebt; dieser Punkt ist der Siedepunkt der Mischung, und man findet, daß eine jede Mischung ihren besonderen Siedepunkt hat, welcher also von der Zusammensetzung abhängt. Man kann natürlich die Flüssigkeitsmischung auch bei gewöhnlicher Temperatur zur Verdampfung bringen, indem man den Druck auf den Stempel vermindert. Die Mischung von Wasser und Alkohol, welche verdampft, wird im allgemeinen eine Zusammensetzung haben, die verschieden von der Zusammensetzung der flüssigen Mischung ist, und die Spannung der Dampfmischung wird stets geringer sein, als die Summe der Spannungen jedes einzelnen Bestandteils, wenn sie allein und im gesättigten Zustand bei derselben Temperatur betrachtet werden.[10]) Man kann folglich sagen, daß Alkoholdampf eine geringere Maximaltension über einer Mischung von Alkohol und Wasser als über reinem Alkohol bei gleicher Temperatur besitzt, und daß Wasserdampf eine geringere Maximalspannung über einer Mischung von Wasser und Alkohol als über reinem Wasser bei gleicher Temperatur hat. Dasselbe findet bei Salzlösungen statt; hat man eine Salzlösung in einem Cylinder mit Stempel, so wird bei einer genügenden Steigerung der Temperatur oder Verminderung des Druckes die Lösung zu verdampfen und den Stempel zu heben beginnen. Man sagt, es sei allein das Wasser, welches verdampft, jedoch in Wirklichkeit ist auch das Salz zum Teil in Dampfform,[11]) doch ist die Tension desselben so klein, daß sie gänzlich vernachlässigt werden kann. Man findet ganz analog bei Flüssigkeitsmischungen [5],

daß der Wasserdampf eine geringere Maximalspannung über einer Salzlösung als über Wasser bei gleicher Temperatur besitzt. Eine Salzlösung muß deshalb stets einen höheren Siedepunkt haben als reines Wasser. Betrachten wir nun ein von Flüssigkeit absorbiertes Gas unter gewöhnlichen Verhältnissen, so sehen wir, daß das Phänomen ganz analog der Verdampfung von Flüssigkeitsgemischen und Salzlösungen ist. Hat man die Flüssigkeit in einem Cylinder mit Stempel mit einem Gas gesättigt, und erhöht man die Temperatur oder vermindert den Druck, so wird der Stempel gehoben, und ein Teil des Gases befreit sich von der Flüssigkeit zu gleicher Zeit wie ein Teil der Flüssigkeit verdampft; diese Mischung von Dampf und Gas hat nicht dieselbe Zusammensetzung wie die Flüssigkeit und das darin absorbierte Gas, ganz ebenso wie bei der Verdampfung von Flüssigkeitsmischungen. Bedenken wir, daß das absorbierte Gas als im flüssigen Zustand betrachtet werden muss, so sieht man, daß analog mit dem vorhergehenden das Gas eine geringere Maximalspannung über der Flüssigkeit besitzt, als wenn es allein da wäre. Im allgemeinen werden also die Verbindungen, welche zur zweiten Klasse gehören, im flüssigen Zustande innerhalb gewisser Grenzen existieren, und die Bindung wird entweder dadurch getrennt, daß einer der Stoffe oder beide teilweise in fester Form austreten, oder dadurch, daß beide Stoffe teilweise in Dampfform austreten, und zwar im allgemeinen in einem Verhältnis, welches verschieden von der Zusammensetzung der flüssigen Verbindung ist.

Eine jede chemische Verbindung kann als ein Gleichgewichtszustand zwischen den Atomen des Stoffes aufgefaßt werden, welche sich in Gruppen ordnen. Diese Atomgruppen können nun mehr oder weniger zusammengesetzt sein und eine, wie bemerkt, im gleichen Verhältnis stehende geringere oder größere Stabilität besitzen. Betrachtet man zwei Stoffe A und B, welche selbst zusammengesetzte Stoffe sein können, und nimmt man an, daß diese eine chemische Verbindung eingehen, so werden die Atomgruppen von A und die Atomgruppen von B neue kombinierte Atomgruppen bilden. Es kann zutreffen, daß diese Anordnung so beschaffen ist, daß m Atomgruppen von A sich mit n Atomgruppen von B zu einer verhältnismäßig stabileren Verbindung vereinigen, und daß diese zusammengesetzte Gruppe $mA + nB$ sich mit den Atomgruppen verbindet, welche noch von einem der Stoffe übrig sind. Ist z. B. der Stoff [6] B im Überschuß zugegen, so würde also die Verbindung als eine

solche des Stoffes $mA + nB$ und des Stoffes B zu betrachten sein. Diese Verbindung $mA + nB$ kann nun so stabil sein, daß sie sowohl im festen wie im flüssigen Zustand existieren kann, z. B. Salz mit Kristallwasser, Schwefelsäurehydrate u. s. w. Es wird deshalb oft eintreten, daß z. B. eine Salzlösung in flüssigem Zustand zu existieren aufhört dadurch, daß Salz in Verbindung mit Kristallwasser aus der Lösung austritt und nicht wasserfreies Salz.[12]) Diese stabileren Verbindungen existieren indessen nur innerhalb gewisser Grenzen und sowohl die Temperatur wie die Konzentration scheint ihre Existenz zu bedingen. Sie sind indes nicht hinreichend genau untersucht, weder in Hinsicht auf ihre Existenzbedingungen, ihre Wärmetönungen oder Volumveränderungen, und deshalb werde ich in der Folge bei der Behandlung der binären unbestimmten chemischen Verbindungen dieselben stets als zusammengesetzt aus zwei Stoffen A und B betrachten, welche keine weitere oder stabilere Verbindung eingehen, sondern vielmehr stets dadurch aufgehoben werden, daß entweder A oder B oder beide einzeln aus der Verbindung austreten. A und B können indes selbst zusammengesetzte Stoffe sein, und A kann z. B. B in sich enthalten. Dabei können also Salze, welche mit Kristallwasser auskristallisieren, mitgenommen und in derselben Weise behandelt werden wie wasserfreie Salze, wenn man sich nur auf die Grenzen beschränkt, innerhalb deren die Salzlösung als zusammengesetzt aus Wasser und Salz mit Kristallwasser betrachtet werden kann. Dagegen wird die Theorie der Verbindung von wasserfreiem Salz mit seinem Kristallwasser nicht behandelt.

II. Über das Verhalten der Stoffe im allgemeinen*).

Betrachtet man einen Stoff, welcher in chemischer Hinsicht unverändert bleibt, sondern nur Veränderungen bezüglich Temperatur, Druck, Volumen und Aggregatzustand erleidet, so ist das Verhalten des Stoffes und seine Eigenschaften bestimmt durch seine Fundamentalfunktionen. [7] Für jeden Aggregatzustand, in dem der Stoff existieren kann, giebt es zwei Fundamentalfunktionen; die eine drückt den Zusammen-

*) Die nachfolgende Entwicklung bis einschließlich Gleichung (7) ist bereits früher von mir aufgestellt worden in Videnskabs-Selskabets Forhandlinger 1867 und 1868; ich habe jedoch der Deutlichkeit halber hier einen kurzen Auszug derselben gegeben.

hang zwischen Druck, Temperatur und Volumen des Stoffes aus und wird die Zustandsgleichung des Stoffes genannt. Die andere drückt die innere Wärmemenge des Stoffes aus als Funktion von zwei der genannten drei Variabeln, und es ist am bequemsten für die folgenden Entwicklungen, Temperatur und Druck als unabhängige Variable zu wählen.[13]) Betrachtet werde ein Kilogramm des Stoffes, und bezeichnet werde das Volumen mit u, der Druck auf die Flächeneinheit mit p, die absolute Temperatur mit T, indem $T = 273 + t$ ist und t die Temperatur in Celsiusgraden. Die erste Fundamentalfunktion oder die Zustandsgleichung kann dann geschrieben werden:

$$u = f(p, T) \quad \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

Wird dem Stoff eine gewisse Wärmemenge zugeführt, so wird dieselbe, wie bekannt, verbraucht teils zur Temperaturerhöhung, teils zur Ausführung einer inneren Molekulararbeit, indem die Molekeln des Stoffes ihre Stellung verändern, und teils zur Ausführung von äußerer Arbeit, indem das Volumen des Stoffes vergrößert und der äußere Druck überwunden wird. Wir wollen nun stets voraussetzen, daß der Stoff über seine ganze Oberfläche hin einem gleichgroßen Druck ausgesetzt ist, der gerade gleich dem im Stoffe wirksamen inneren Gegendruck ist, und daß folglich während der Veränderungen des Stoffes die Molekeln niemals in sichtbare Bewegung kommen. Die äußere Arbeit wird in diesem Falle, wenn das Volumen sich von u bis $u + du$ ändert, durch $p\,du$ ausgedrückt, und die hierfür verbrauchte Wärmemenge ist $A \cdot p\,du$, wo A das mechanische Wärmeäquivalent oder $\frac{1}{424}$ bezeichnet. Die zur Temperaturerhöhung und zur inneren Molekulararbeit verbrauchte Wärmemenge wird gemeinsam berechnet und gleich dU gesetzt. Die Größe U repräsentiert dann die innere totale Wärmemenge des Stoffes, indem man sich der Bequemlichkeit halber die zur inneren Molekulararbeit verbrauchte Wärmemenge als eine latente, dem Stoff innewohnende Wärmemenge denken kann, die sich zu der im Stoff enthaltenen Wärme, welche die Temperatur repräsentiert, addiert. Die Größe U ist nun die zweite Fundamentalfunktion und kann geschrieben werden:

$$U = F(p, T) \quad \ldots \ldots \ldots \quad (2)$$

Bezeichnet man die von außen zugeführte Wärmemenge mit dQ, so ist:

$$dQ = dU + Ap\,du \quad \ldots \ldots \ldots \quad (3)$$

[8] Die letzte Gleichung drückt, wie bekannt, den ersten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie aus.

Unterwirft man den Stoff einem *Carnot*schen Kreisprozeß, d. h. läßt man den Stoff sich zuerst bei unveränderlicher Temperatur T um du ausdehnen, wobei die Wärmemenge dQ zugeführt werden muß, und darauf sich weiter ausdehnen, ohne Wärme zuzuführen oder fortzunehmen; läßt man ihn dann bei unveränderlicher Temperatur $T - dT$, und endlich ohne Wärme fortzuführen oder zuzufügen zusammengedrückt werden, so daß er zu seinem ursprünglichen Zustand zurückkommt, so ist:

$$dQ = AT\frac{\partial p}{\partial T}du \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

In dieser Gleichung bedeutet ∂p die Veränderung des Druckes, wenn das Volumen unverändert erhalten wird. Gemäß Gleichung (3) ist $dQ = \frac{\partial U}{\partial p}dp + Apdu$, und setzt man dies ein, so findet man: $\frac{\partial U}{\partial p} = A\left\{T\frac{\partial p}{\partial T} - p\right\}\frac{du}{dp}$ [14]. Nun ist: $\frac{\partial p}{\partial T}\cdot\frac{\partial u}{\partial p} = -\frac{\partial u}{\partial p}$ [15], da die Differentiale partiell sind, und folglich erhält man:

$$\frac{\partial U}{\partial p} = -A\left(T\frac{\partial u}{\partial T} + p\frac{\partial u}{\partial p}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Diese Gleichung gibt den Zusammenhang zwischen den Funktionen U und u. Diese Funktionen U und u sind nun verschieden für die verschiedenen Aggregatzustände. Betrachtet man die drei Aggregatzustände, den dampfförmigen, den flüssigen und den festen Zustand, und bezeichnet die Werte von U und u für diese drei Zustände mit resp. U_1, u_1, U_2, u_2, U_3 und u_3, so hat man also für jeden Stoff, welcher in den drei Aggregatformen existieren kann, 6 Gleichungen, nämlich drei von der Form (1) und drei von der Form (2). Geht der Stoff von Flüssigkeit in Dampf über, so ist $U_1 - U_2$ gleich der inneren Verdampfungswärme; geht er über von fest in flüssig, so ist $U_2 - U_3$ gleich der inneren Schmelzwärme, und geht er über von fester Form in Dampf, so ist $U_1 - U_3$ gleich der inneren Sublimationswärme. Wenn ein Stoff auf dem Übergange von einem Aggregatzustand zu einem anderen steht, so ist sein Druck und Volumen je durch die Temperatur allein bestimmt. Außer Gleichung (1) muß man

folglich eine neue Gleichung zwischen p, u und T haben, und diese findet man durch Anwendung des zweiten [9] Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie auf den Übergang von einem Aggregatzustand zu einem anderen. Daher ist z. B. für den Übergang von Flüssigkeit zu Dampf die neue Gleichung:

$$U_1 - U_2 = A\left(T\frac{dp}{dT} - p\right)(u_1 - u_2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Diese Gleichung in Verbindung mit den Gleichungen:

$$u_1 = f_1(p, T) \qquad U_1 = F_1(p, T)$$
$$u_2 = f_2(p, T) \qquad U_2 = F_2(p, T)$$

gibt uns u_1 und u_2 gleichzeitig mit p durch T allein ausgedrückt. Nimmt man die Elimination und Integration als ausgeführt an, so erhält man folglich eine neue Gleichung:

$$p = \varphi(T) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Diese Gleichung gilt allein für den Übergang von dem einen Aggregatzustand zu dem anderen und gibt zugleich an, wann dieser Übergangszustand eintritt und aufhört; sie gibt also die Grenzen, innerhalb welcher die Funktionen u_1, u_2, U_1 und U_2 gelten. Löst man die gestellte Aufgabe für alle drei Übergangszustände, so sind Verhalten und Eigenschaften des Stoffes aus den entwickelten Gleichungen vollkommen bekannt. Aus den gegebenen Fundamentalfunktionen findet man mit Leichtigkeit die spezifische Wärme des Stoffes bei konstantem Druck und konstantem Volumen, seinen Ausdehnungskoeffizient und Kompressionskoeffizient, und aus den neuen Gleichungen für den Übergangszustand findet man: Schmelzpunkt, Schmelzwärme, Siedepunkt, Verdampfungswärme, Sublimationspunkt und Sublimationswärme des Stoffes.

Ungeachtet man mit Hilfe von Gleichung (7) bestimmt, innerhalb welcher Grenzen ein Stoff in einem bestimmten Aggregatzustand existieren kann, und folglich findet, wann die Funktionen U_1 und u_1 aufhören zu gelten, und U_2 und u_2 an ihre Stelle treten, so behalten doch diese Funktionen ihre mathematische Gültigkeit, und man kann zu jedem Wert von p und T die dazu gehörigen Werte von z. B. u_1 und U_1 finden, gleichgültig ob der Stoff in Dampfform existiert oder nicht. Diese Werte spielen nun eine wichtige Rolle bei der chemischen Theorie der Stoffe, und es gibt auch Fälle, wo sie direkte physikalische Gültigkeit besitzen. Infolge der Theorie

wird so Wasser (H_2O) nicht im flüssigen Zustand bei — 10° C. und unter 1 Atmosphäre Druck existieren können, aber sehr wohl unter einem höheren Druck. Setzen wir also [10] in die Fundamentalfunktionen $T = 263^0$ und $p = 10334$ kg, so sollten eigentlich die Werte von u_2 und U_2 nur mathematische Gültigkeit haben. Nun kann indes Wasser bei — 10° C. und 1 Atmosphäre Druck existieren, aber in einem besonderen anomalen Zustand; der geringste Eiskristall bewirkt, daß die Temperatur plötzlich auf 0° steigt, und die ganze [16]) Masse gefriert. Indes wird das Volumen des Wassers und seine innere Wärme in diesem Zustand genau die berechneten Werte von u_2 und U_2 besitzen. Gleiche Erscheinungen finden bei übersättigten Salzlösungen statt. Gemäß der Theorie kann Wasser unter gewöhnlichen Umständen bei einer Temperatur von 100° C. nicht in flüssiger Form existieren, wenn nicht der Druck mindestens 1 Atm. oder 760 mm Quecksilber beträgt. Denken wir uns einen Cylinder mit Stempel und darin befindlich Wasser von 100° C., so wird der Druck des Wassers gegen den Stempel mindestens 760 mm ausmachen; wird der Stempel gehoben, so verdampft das Wasser, und nimmt man nun an, dass gerade so viel Wärme zugeführt wird, um die Temperatur konstant zu erhalten, so wird alles Wasser in Dampf von 100° und 760 mm Spannung übergehen. Hebt man den Stempel weiter, und hält man die Temperatur konstant, so wird die Spannung abnehmen, und der Wasserdampf geht in den sogenannten überhitzten Dampfzustand oder den Gaszustand oder schlechthin den gewöhnlichen Dampfzustand über. Wird er bei unveränderlicher Temperatur von 100° zusammengedrückt, so ist das Maximum seiner Spannkraft 760 mm, und unter diesem Druck geht er wieder in Wasser über. Bei einer Temperatur von 100° und z. B. einem Druck von 710 mm kann also Wasser bloß als Dampf existieren und nicht als Flüssigkeit. Nimmt man statt reinen Wassers eine Salzlösung in den Cylinder und angenommen, sie bestehe aus z. B. 9 kg Wasser (H_2O) und 1 kg Chlornatrium (NaCl), so wird bei 100° C. der Druck auf den Stempel bis 710 mm vermindert werden können, ehe eine Verdampfung eintritt; erst dann wird das Wasser teilweise verdampfen, und dieser Dampf kann keine höhere Spannkraft haben als 710 mm; bei diesem Druck wird er kondensiert, indem er als Wasser in chemische Verbindung mit dem Salz tritt. Der über der Salzlösung stehende Dampf folgt im übrigen denselben Gesetzen wie überhitzter Wasserdampf, nämlich $u_1 = f_1(p, T)$

und $U_1 = F_1(p, T)$, aber unterscheidet sich von dem gesättigten Wasserdampf dadurch, daß der Sättigungspunkt bei einem niedrigeren Druck eintritt. Die innere [11] Verdampfungswärme für den Übergang von Wasser in Dampf bei 100° C. wird durch $U_1 - U_2$ bestimmt, wenn man einsetzt $T = 373°$ und $p =$ 10334 kg. Wenn das Wasser aus einer Salzlösung verdampft, so ist die Verdampfungswärme eine andere; um diese zu bestimmen, kann man sich denken, daß sich erst Wasser in Form von Flüssigkeit aus der Salzlösung abscheidet, und dabei eine Wärmetönung (Wärmeentwicklung oder Wärmeabsorption) zu stande kommt, welche später bestimmt werden soll, und die chemische Verbindungswärme[17]) bedeutet; darauf geht dieses Wasser in Dampfform über, und die diesem entsprechende Verdampfungswärme ist $U_1 - U_2$, wenn man dafür einsetzt: $T = 373°$ und $p = 10334 \cdot \frac{719}{760}$. Bezeichnet man allgemein $U_1 - U_2$ als ϱ, welches also eine Funktion von p und T ist, so ist ϱ verschieden in den genannten Fällen. Für die Verdampfung von reinem Wasser ist der Wert von ϱ allein eine Funktion von T; für die Verdampfung aus Salzlösungen ist ϱ abhängig von T und p, oder da p wieder abhängt von T und der Zusammensetzung der Salzlösung, so ist ϱ verschieden für die verschiedenen Zusammensetzungen der Salzlösungen.

Wir sehen folglich, daß eine Verbindung unter Druck- und Temperaturverhältnissen existieren kann, unter denen ihre einzelnen Bestandteile nicht in derselben Aggregatform existieren können; und die Werte von U und u, welche durch Einsetzung des Druckes und der Temperatur erhalten werden, haben gleichwohl ihre Bedeutung und können dazu dienen, einen Vergleich zwischen der Verbindung und ihren Bestandteilen anzustellen.

III. Gesetze für die chemischen Verbindungen im allgemeinen.

Wir haben im Vorhergehenden gesehen, daß Eigenschaften und Verhalten eines Stoffes vollständig durch seine Fundamentalfunktionen bestimmt sind. Eine vollständige Theorie für die chemischen Verbindungen müßte zu allererst angeben, wie die Fundamentalfunktionen der Verbindung aus den Fundamentalfunktionen der Bestandteile bestimmt werden können. Dieses Problem kann indes nicht gelöst werden, ehe man die wahre Form der Fundamentalfunktionen der Bestandteile kennt, und dann ist vielleicht die Aufgabe ungleich leichter, als sie von

vornherein scheinen könnte. Wir wollen hier im folgenden die Fundamentalfunktionen der chemischen Verbindung als bekannt voraussetzen.

[12] Betrachtet man zwei Stoffe A und B, welche sich mit einander vereinigen können, indem x kg von A sich mit y kg von B verbinden, so wird die Bildung dieser Verbindung im allgemeinen von einer Wärmetönung und einer Volumveränderung begleitet sein. Bezeichnet man das Volumen und die innere Wärme von 1 kg der Stoffe A und B mit resp. u, U, v, V, und das Volumen und die innere Wärme der Verbindung, welche also $(x + y)$ kg ausmacht, mit w und W; bezeichnet man weiter die Volumvergrößerung, welche eintritt, wenn x kg von A sich mit y kg von B bei der Temperatur T und dem Druck p vereinigen, mit δ, so wird δ durch die Gleichung definiert:

$$\delta = w - xu - yv \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (8).$$

Ist δ negativ, so hat eine Kontraktion stattgefunden; die Volumänderung, auf 1 kg der Verbindung berechnet, erhält man durch Division von δ mit $x + y$. Bezeichnet man die innere Wärmetönung, welche bei der Bildung der neuen Verbindung $xA + yB$ auftritt, mit λ, so wird λ durch die Gleichung bestimmt:

$$\lambda = W - xU - yV \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (9).$$

Denken wir uns nun einen Cylinder, in dem sich x kg von A und y kg von B, durch eine Zwischenwand getrennt, befinden, und zwar bei gleicher Temperatur T und unter gleichem Druck p, und nimmt man an, daß der Cylinder mit einem Stempel versehen ist, gegen den der konstante Druck p ausgeübt wird, so wird die Vereinigung in dem Augenblick vor sich gehen, wo die Zwischenwand fortgenommen wird. Um die Temperatur konstant zu halten, muß man nun eine gewisse Wärmemenge q zuführen, welche teils zur inneren Wärmetönung verbraucht wird und teils, um die äußere Arbeit zu überwinden, welche gleich $p\delta$ ist. Man hat folglich:

$$q = \lambda + Ap\delta \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (10).$$

Die Wärmemenge q ist nichts anderes als die sogenannte chemische Verbindungswärme, und man rechnet sie positiv, wenn eine Wärmeabsorption stattfindet, negativ, wenn eine Wärmeentwicklung stattfindet.[18] In vielen Fällen ist das Glied $Ap\delta$ so klein, daß es im Vergleich mit λ außer Betracht bleiben kann.

Bezeichnet man die Wärmekapazitäten bei konstantem Druck für die Stoffe A, B und die gebildete Verbindung mit resp. c', c'' und c, so findet man infolge Gleichung (3), wenn man in derselben $dQ = c'dT$ u. s. w. setzt und bemerkt, daß p konstant ist:

[13]
$$c' = \frac{\partial U}{\partial T} + Ap\frac{\partial u}{\partial T} \quad . \; . \; . \; . \; . \; (11)$$

$$c'' = \frac{\partial V}{\partial T} + Ap\frac{\partial v}{\partial T} \quad . \; . \; . \; . \; . \; (11^b)$$

$$(x+y)c = \frac{\partial W}{\partial T} + Ap\frac{\partial w}{\partial T} \quad . \; . \; . \; . \; . \; (11^c)$$

Sucht man nun die partiellen Differentiale von λ, δ und q nach T, so findet man mit Hilfe obenstehender Gleichungen:

$$\frac{\partial \lambda}{\partial T} = (x+y)c - xc' - yc'' - Ap\frac{\partial \delta}{\partial T} \quad . \; . \; . \; (12)$$

$$\frac{\partial q}{\partial T} = (x+y)c - xc' - yc'' \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; (12^b);$$

bezeichnet man die mittlere spezifische Wärme der Bestandteile mit c_0, worin

$$c_0 = \frac{xc' + yc''}{x+y},$$

so ist:

$$\frac{\partial q}{\partial T} = (x+y)(c - c_0) \quad . \; . \; . \; . \; . \; (12^c).$$

Sucht man die partiellen Differentiale von λ und δ nach p und benutzt die Gleichung (5), in welche successive U, V, W eingesetzt werden, so findet man:

$$\frac{\partial \lambda}{\partial p} = -A\left(T\frac{\partial \delta}{\partial T} + p\frac{\partial \delta}{\partial p}\right) \quad . \; . \; . \; . \; . \; (13).$$

Gleichung (13) zeigt uns den Zusammenhang zwischen der inneren chemischen Wärmetönung und der Volumveränderung. Gleichung (12^c) zeigt uns, wie die chemische Wärmetönung von der Wärmekapazität abhängt. *Person**) hat die Verbindungswärme von Salzlösungen bei verschiedenen Temperaturen und zugleich die spezifische Wärme der Lösungen bestimmt. Diese letztere ist für verschiedene Salzlösungen auch

*) Annales de chimie et de physique (3 série) T. 33.

von *Schüller* *) bestimmt worden; man kann daher die Formel auf diese anwenden. Die direkten Versuche über q sind indes sehr unsicher, und selbst die Versuche über die Wärmekapazitäten variieren stark. Nach *Person* ist für eine Lösung von 1 kg Kaliumnitrat (KNO_3) und 10 kg Wasser (H_2O) die Wärmeabsorption $q = 80{,}2$ bei 5,5° C. und $q = 76{,}7$ bei 23,8° C.; hieraus findet man: $\frac{\partial q}{\partial T} = -0{,}191$. Die spezifische Wärme dieser Lösung ist nach *Person* $c = 0{,}9172$, und setzt man $c' = 0{,}2387$ und $c'' = 1$, so findet man $(x + y)\ (c - c_0) = -0{,}150$; [14] aus *Schüller*'s Versuchen findet man $-0{,}138$. Eine Lösung von 1 kg Kaliumnitrat und 20 kg Wasser gibt: $q = 80{,}5$ bei 19,7° C. und $q = 86{,}4$ bei 5,7° C. Hieraus findet man $\frac{\partial q}{\partial T} = -0{,}421$; nach *Person* ist $c = 0{,}9530$, woraus $(x + y)\ (c - c_0) = -0{,}226$, während *Schüller*'s Versuch $-0{,}249$ ergibt. Endlich hat *Person* gefunden für 1 kg Chlornatrium ($NaCl$) und 7,28 kg Wasser (H_2O): $q = 18{,}7$ bei 0,2° C., $q = 14{,}9$ bei 10,3° C. und $q = 13{,}5$ bei 17,1° C. Hieraus findet man: $\frac{\partial q}{\partial T} = -0{,}376$ und $-0{,}206$ oder im Mittel $-0{,}291$. Für dieselbe Lösung ist $c = -0{,}8721$ und $c' = 0{,}214$, woraus sich ergibt: $(x + y)\ c - c_0) = -0{,}273$, während *Schüller* $-0{,}282$ findet.

Betrachtet man w, W, λ, δ und q als Funktionen von x, so gehören sie alle zu der Form:

$$\varphi = (x + y) f\left(\frac{y}{x}\right),$$

und folglich müssen sie alle die Differentialgleichung befriedigen:

$$\varphi = x\frac{\partial \varphi}{\partial x} + y\frac{\partial \varphi}{\partial y} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (14)$$

Da man die Fundamentalfunktionen der Stoffe nicht kennt, müssen die Volumveränderung δ und die Verbindungswärme q durch direkte Versuche bestimmt werden, und mit Hilfe dieser kann man Interpolationsformen für das zwischenliegende Gebiet aufstellen. Der Versuche betreffs q sind indes wenige, und es scheint außerdem aus *Marignac*'s kürzlich veröffentlichter

---

*) Ann. der Physik und Chemie von *Poggendorff*. Bd. 136.

Abhandlung*) hervorzugehen, daß die älteren Versuche über die Verbindungswärme an großer Unsicherheit leiden; über die Veränderung von q mit der Temperatur liegen nur die oben erwähnten von *Person* ausgeführten Bestimmungen vor, dagegen haben mehrere Physiker die Wärmekapazität von Salzlösungen und Flüssigkeitsmischungen bestimmt.

Eine jede chemische Verbindung kann nur innerhalb gewisser Grenzen existieren, das heißt: es gibt bestimmte Temperaturen und Drucke, bei denen die Verbindung zersetzt wird und sich entweder in ihre einzelnen Bestandteile oder in neue Verbindungen zerlegt. Betrachten wir eine binäre chemische Verbindung, welche aus x kg des Stoffes A und y kg des Stoffes B besteht, so sind für einen bestimmten Aggregatzustand ihr Volumen und ihre innere Wärme w und W Funktionen des Druckes [15] p, der Temperatur T und der Mengen x und y; diese Funktionen können geschrieben werden:

$$w = (x + y) f\left(p, T, \frac{y}{x}\right) \quad \ldots \ldots \quad (15)$$

$$W = (x + y) F\left(p, T, \frac{y}{x}\right) \quad \ldots \ldots \quad (16)$$

Steht die Verbindung im Begriff sich zu zerlegen, so können folglich gleichzeitig unter demselben Druck und derselben Temperatur sowohl die Verbindung als die bei der Zersetzung gebildeten Produkte bestehen. Dieser Übergangszustand, worin sich die Verbindung befindet, ist nun durch eine eigene Gleichung zwischen p, T und $\frac{y}{x}$ bestimmt und kann geschrieben werden:

$$p = \varphi\left(T, \frac{y}{x}\right) \quad \ldots \ldots \ldots \quad (17)$$

Diese Gleichung bestimmt folglich die Grenzen für die Existenz einer Verbindung,[19] in gleicher Weise wie Gleichung (7) die Grenzen für das Bestehen eines Stoffes in einem bestimmten Aggregatzustand feststellte. Hat man z. B. kohlensauren Kalk ($CaCO_3$), so wird die Kohlensäure bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Druck aus der Verbindung austreten; Wasserdampf (H_2O) wird bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Druck sich in Wasserstoff und

*) Archives des sciences de la bibliothèque universelle. 1869.

Sauerstoff spalten.[20]) Eine Salzlösung wird bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Druck ihre Zusammensetzung dadurch ändern, daß entweder Salz auskristallisiert, und man sagt dann, sie befinde sich im Sättigungspunkt; oder dadurch, daß Wasser als Eis auskristallisiert, und man sagt dann, sie befinde sich auf dem Gefrierpunkt; oder dadurch, daß Wasser in Dampfform austritt, man sagt dann, sie befinde sich auf dem Siedepunkt.

Betrachtet man allein die Fälle, daß die Verbindung von der Beschaffenheit ist, daß die Bestandteile *A* und *B* entweder jeder einzeln oder zusammen austreten, so kann man folgende Arten unterscheiden, nach denen eine chemische Verbindung sich zersetzt.

1) Der eine der Bestandteile tritt teilweise aus der Verbindung aus, und der zurückbleibende Rest der Verbindung hat eine neue von der ursprünglichen verschiedene Zusammensetzung. Dieser Vorgang findet vornehmlich bei den unbestimmten chemischen Verbindungen statt, z. B. Salzlösungen, aus denen entweder Salz [16] in fester Form oder Wasser in fester Form austritt; und allgemein bei allen flüssigen Verbindungen, aus denen der eine Bestandteil in fester Form sich abscheidet.

2) Beide Bestandteile *A* und *B* treten teilweise aus der Verbindung aus in einem von der Zusammensetzung der Verbindung abweichenden Verhältnis, so daß der zurückbleibende Rest der Verbindung eine neue Zusammensetzung bekommt. Dies findet bei der Verdampfung der unbestimmten chemischen Verbindungen statt; wenn also eine Mischung von Alkohol und Wasser verdampft, so ist die Zusammensetzung der Dampfmischung verschieden von der Zusammensetzung der Flüssigkeitsmischung; ebenso ist es, wenn eine Flüssigkeit, in der ein Gas absorbiert ist, verdampft, und ein Teil des Gases aus der Flüssigkeit austritt.

3) Beide Bestandteile *A* und *B* treten gleichzeitig aus der Verbindung aus, und zwar im selben Verhältnis, welches die Zusammensetzung derselben Verbindung angibt, so daß der zurückbleibende Rest der Verbindung seine Zusammensetzung unverändert behält. Dies findet bei den chemischen Verbindungen in festem Verhältnis statt. Wenn also kohlensaurer Kalk ($CaCO_3$) bei höherer Temperatur die Kohlensäure entläßt, so tritt auch gleichzeitig der Kalk, mit dem die Kohlensäure verbunden war, aus, und

der nicht zersetzte Rest ist unveränderter kohlensaurer Kalk. Wenn Wasserdampf (H_2O) bei höherer Temperatur zersetzt wird, so spaltet er sich in Wasserstoff und Sauerstoff in dem festen Verhältnis von 2 zu 16. Diese Erscheinungen, welche Dissociation genannt werden, gehören also sämtlich zu dieser Klasse. Doch gehören auch die unbestimmten chemischen Verbindungen in gewissen Fällen hierhin. Wenn also z. B. eine gesättigte Salzlösung verdampft, so wird gleichzeitig Wasser in Dampfform und Salz in fester Form austreten, und zwar genau im selben Verhältnis, wie die Zusammensetzung der gesättigten Lösung. Von allen unbestimmten Verbindungen zwischen Salz und Wasser wird es ferner eine geben, bei der der Gefrierpunkt der Salzlösung und ihr Sättigungspunkt zusammenfällt, wo also gleichzeitig Salz in fester Form und Wasser in fester Form austreten.

Die Feststellung der Bedingungen für die Zersetzung der chemischen Verbindungen oder mit anderen Worten die Ermittlung von Gleichung (17) findet man mit [17] Hilfe des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie, indem man sich denkt, daß die Verbindung, wenn sie im Begriff steht, sich zu zersetzen, einen *Carnot*schen Kreisprozeß durchmacht. Man wendet folglich Gleichung (4) an, wo dQ die Wärmemenge bezeichnet, die der Verbindung zugeführt werden muß, wenn sie sich teilweise zersetzt, und das ganze System bei konstanter Temperatur sein Volumen um du ausdehnt. Diese wichtige Anwendung des zweiten Hauptsatzes auf die unbestimmten chemischen Verbindungen wurde zuerst von *Kirchhoff* *) bemerkt, der auch speziell die Verdampfung von Salzlösungen und Flüssigkeiten, in denen Gase absorbiert sind, sowie von Mischungen von Schwefelsäure und Wassor behandelt hat.

IV. Die Theorie der Salzlösungen.[21])

Es ist am bequemsten, zunächst Salzlösungen zu behandeln, da man für die gewöhnlich vorliegenden Verhältnisse die Spannkraft des Salzdampfes außer Betracht lassen kann, und nur auf das Wasser bei der Verdampfung Rücksicht zu nehmen braucht. Weiter wollen wir annehmen, daß es stets ein wasserfreies Salz ist, das auskristallisiert; wie früher bemerkt, kann

---

*) Annalen der Physik und Chemie von *Poggendorff*. Bd. 103. 104.

man auch die wasserhaltigen Salze nach denselben Regeln behandeln, wenn man sie nur innerhalb der Grenzen betrachtet, wo die Lösung als aus Wasser und Salz mit Kristallwasser zusammengesetzt angesehen werden kann. Das Gleichgewicht einer Salzlösung wird auf folgende drei Arten gestört: [32a])

1) Wasser tritt in Dampfform aus; die Lösung befindet sich im Siedepunkt.

2) Wasser tritt in fester Form aus; die Lösung befindet sich im Gefrierpunkt.

3) Salz tritt in fester Form aus; die Lösung befindet sich im Sättigungspunkt.

Im folgenden wird eine Salzlösung betrachtet, welche aus x kg Wasser und y kg Salz besteht, deren Zusammensetzung also durch das Verhältnis $\frac{y}{x}$ angegeben wird. Die Grenzen für die Existenz dieser Lösung sind daher durch drei Flächen bestimmt. Trägt man auf der einen horizontalen Achse [18] die absolute Temperatur T ab, auf der anderen horizontalen Achse das Zusammensetzungsverhältnis $\frac{y}{x}$ und auf der vertikalen Achse

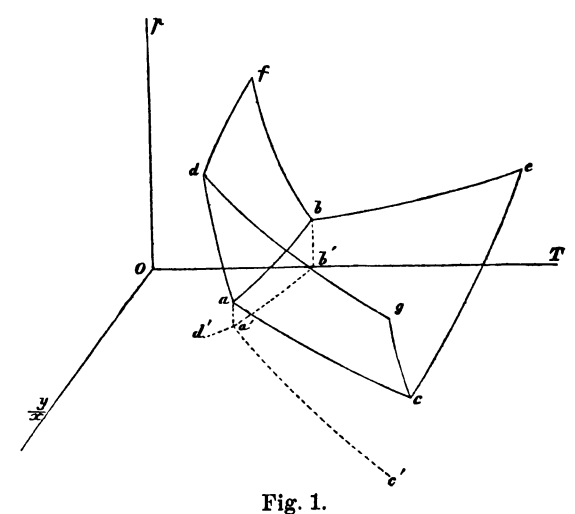


Fig. 1.

den Druck p, so stellen die drei Flächen (Fig. 1) *abec*, *abfd* und *acgd* die Grenzen für die Existenz der Lösung dar. Die

Fläche *abec* oder die Verdampfungsfläche gibt den Druck an, bei dem das Wasser verdampft, und die dazu gehörige Temperatur ist der Siedepunkt der Lösung. Die Gleichung für diese Fläche sei:

$$p = \varphi\left(T, \frac{y}{x}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

Die Fläche *abfd* oder die Gefrierfläche (Sättigungsfläche für Eis)[21a]) gibt den Druck an, bei dem Wasser in Form von Eis austritt, und die dazu gehörige Temperatur ist der Gefrierpunkt. Die Gleichung für diese Fläche sei:

$$p = \varphi_1\left(T, \frac{y}{x}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

[**19**] Die Fläche *acgd* oder die Sättigungsfläche für Salz gibt den Druck an, bei dem die Lösung mit Salz gesättigt ist, und dieses im Begriff steht, auszukristallisieren. Ihre Gleichung sei:

$$p = \varphi_2\left(T, \frac{y}{x}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

Diese drei Flächen schneiden einander in drei Linien *ab*, *ac* und *ad*, welche als die charakteristischen Linien bezeichnet werden mögen, und diese drei Linien stoßen in einem Punkt *a* zusammen, welche als der charakteristische Punkt bezeichnet werde; die diesem Punkt entsprechende Verbindung, nämlich die Verbindung von Salz und Wasser, welche innerhalb der weitesten Grenzen existieren kann, nämlich beim niedrigsten Druck und der tiefsten Temperatur, und wo man vermuten kann, daß die chemische Attraktion zwischen Salz und Wasser am stärksten ist, kann passend als die charakteristische Verbindung bezeichnet werden.[21b])

Die Verdampfungsfläche und die Gefrierfläche schneiden einander in der charakteristischen Linie *ab*, deren Gleichungen folglich durch (18) und (19) ausgedrückt werden; diese Linie gibt den zu einer gegebenen Verbindung gehörigen Druck und die Temperatur an, wobei gleichzeitig Wasser verdampfen und gefrieren kann; es ist die Gefrierpunktslinie beim Minimaldruck.

Die Verdampfungsfläche und die Sättigungsfläche schneiden einander in der charakteristischen Linie *ac*, deren Gleichungen (18) und (20) sind, und welche für eine gegebene

Verbindung den Druck und die Temperatur angeben, wobei gleichzeitig Wasser verdampfen, und Salz auskristallisieren kann, oder für einen gegebenen Druck den Siedepunkt der gesättigten Lösung.

Die Gefrierfläche und die Sättigungsfläche schneiden einander in der charakteristischen Linie ad, deren Gleichungen (19) und (20) sind, und welche für eine gegebene Verbindung die Temperatur und den Druck angeben, wobei gleichzeitig Wasser ausfriert, und Salz auskristallisiert; sie gibt den Gefrierpunkt der gesättigten Salzlösung. Die Schnittlinien der Verdampfungs- und Gefrierfläche mit der Ebene pT sind be und bf, welche man erhält, wenn man in den Gleichungen der Flächen $\frac{y}{x} = 0$ setzt; diese Linien gehören also dem reinen Wasser zu; be gibt die maximale Spannkraft des Wasserdampfes an; bf, wie der Schmelzpunkt des Eises (oder der Gefrierpunkt des Wassers) mit dem Druck sich ändert. Betrachtet man [20] die Salzlösungen bei konstantem Druck z. B. bei 1 Atmosphäre Druck, so bekommt man, indem man eine Ebene legt, deren Gleichung ist:

$$p = 10334,$$

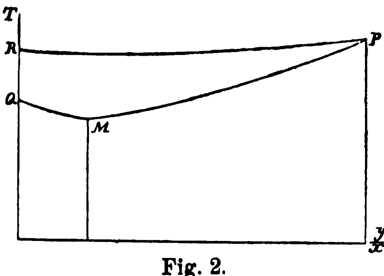


Fig. 2.

drei Schnittlinien (Fig. 2) mit den drei Flächen, nämlich die Schnittlinie MQ, welche den Gefrierpunkt der Salzlösungen angibt; die Schnittlinie MP, welche den Sättigungspunkt der Salzlösungen gibt; die Schnittlinie RP, welche den Siedepunkt der Salzlösungen angibt; der Punkt P, welcher der charakteristischen Linie ac angehört, gibt den Siedepunkt der gesättigten Salzlösung; der Punkt M, welcher der charakteristischen Linie ad angehört, ergibt den Gefrierpunkt der gesättigten Salzlösung oder die Salzlösung, bei der bei 1 Atm. Druck gleichzeitig Salz auskristallisiert, und Wasser gefriert. Wenn man einen anderen Druck wählte, so würde man andere Linien erhalten.[22])

Betrachtet man eine bestimmte **Salzlösung** und legt eine Ebene, deren Gleichung ist:

$$\frac{y}{x} = \text{konstant},$$

so entstehen Schnittlinien mit dieser Ebene und den Flächen in Fig. 1. Diese Schnittlinien, welche die Grenzen für die Existenz dieser bestimmten Salzlösung angeben, würden indes verschiedene Form haben, je nach dem Wert für $\frac{y}{x}$ und natürlich auch verschieden für die verschiedenen Salze. Ist z. B. $\frac{y}{x}$ sehr klein und nahe 0, so werden die Linien die in Fig. 3 angegebene Form haben, wo MQ den Druck [21] angibt, der auf die Lösung ausgeübt werden muß, damit Wasser nicht ausfrieren soll, und MP den Druck, bei dem die Lösung siedet. Hat dagegen $\frac{y}{x}$ einen größeren Wert, jedoch einen solchen, der kleiner ist, als der Wert, welcher der charakteristischen Verbindung entspricht, so werden einige Salze Linien der gleichen Form haben, wie in Fig. 3, während andere Salze Linien der in Fig. 4 angegebenen Form haben können, wo MQ und MP dieselbe Bedeutung wie oben haben. Ist $\frac{y}{x}$ bedeutend größer als der Wert, welcher der charakteristischen Verbindung entspricht, so werden die Schnittlinien die in Fig. 5 oder Fig. 6 angegebene Form haben, wo MQ den Druck angibt, der gegen die Salzlösung ausgeübt werden muß, damit kein Salz

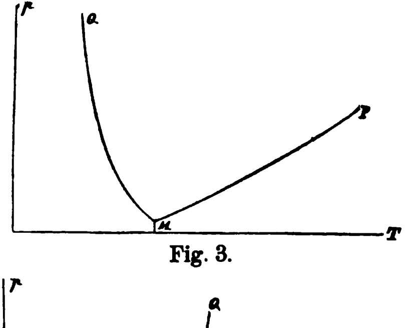


Fig. 3.

Fig. 4.

auskristallisiert, und MP den Druck, bei dem die Lösung siedet.

[22]

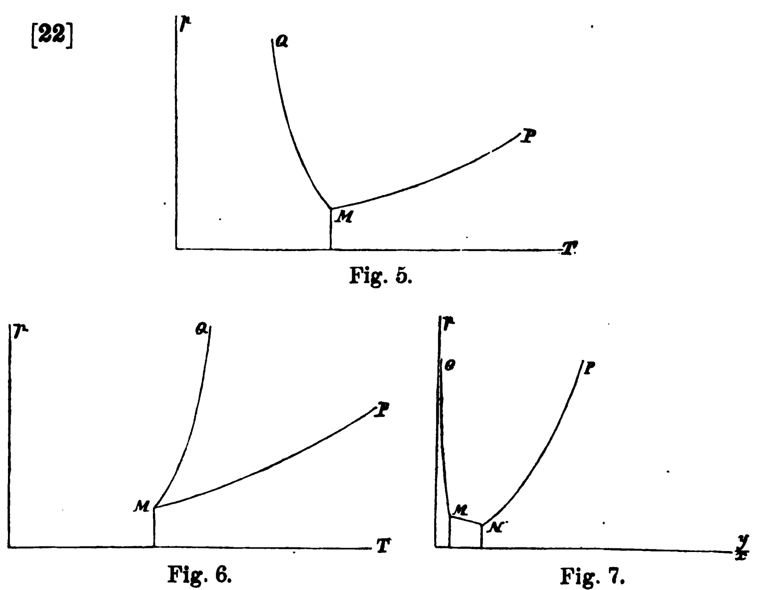


Fig. 6. Fig. 7.

Betrachtet man die Salzlösungen bei **konstanter** Temperatur und durchschneidet folglich die Grenzflächen mittels einer Ebene, deren Gleichung ist:

[23] $$T = \text{konstant},$$

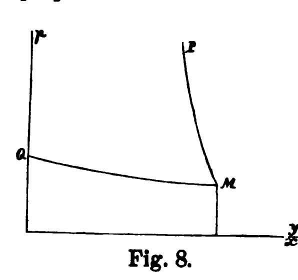


Fig. 8.

so erhält man für die Temperatur in der Nähe und **unterhalb** 0° C. drei Schnittlinien, wie in Fig. 7 angegeben, wo PN den Druck bedeute, der ausgeübt werden muß, damit Salz nicht auskristallisiert, NM den Druck, bei dem die Lösungen sieden, und MQ den Druck, der ausgeübt werden muß, damit Wasser nicht gefriert. Für Temperaturen **oberhalb** 0° C. werden die Schnittlinien für einige Salze, zu denen z. B. Chlorammonium (NH_4Cl) gehört, die in Fig. 8 angegebene Form haben; andere Salze, zu denen z. B.

Chlornatrium ($NaCl$) gehört, werden die in Fig. 9 angegebene Form haben. In beiden bezeichnet MP den Druck, der ausgeübt werden muß, damit Salz nicht auskristallisiert, und MQ den Druck, bei dem die Lösungen sieden.*)

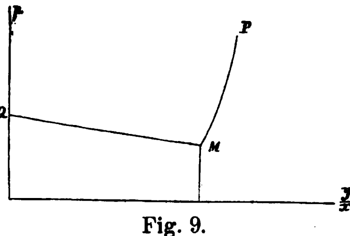


Fig. 9.

[24] **Die Verdampfungsfläche.**

Ihre Gleichung hat die Form: $p = \varphi\left(T, \frac{y}{x}\right)$. Zur Bestimmung derselben lassen wir die Verbindung einen *Carnot*schen Kreisprozeß ausführen, wobei also Gleichung (4) zur Anwendung kommt. Bezeichnet man das Volumen und die innere Wärme von 1 kg Wasser im dampfförmigen, flüssigen und festen Zustand mit resp. u_1, u_2, u_3, U_1, U_2 und U_3, das Volumen und die innere Wärme von 1 kg Salz im flüssigen und festen Zustand mit v_2, v_3, V_2 und V_3 und das Volumen der Verbindung und ihre Wärme mit w und W, und läßt man die Spannkraft des Salzes außer Betracht, d. h. wir nehmen an, daß das Salz nicht verdampft, so ist die Volumveränderung du in Gleichung (4), wenn die Verbindung bei konstanter Temperatur sich ausdehnt, und gleichzeitig dx kg Wasser verdampfen, bestimmt durch:

$$du = u_1\,dx - \frac{\partial w}{\partial x}dx - \frac{\partial w}{\partial p}\cdot\frac{\partial p}{\partial x}\cdot dx.$$

Die zugeführte Wärmemenge wird:

$$dQ = U_1\,dx - \frac{\partial W}{\partial x}dx - \frac{\partial W}{\partial p}\cdot\frac{\partial p}{\partial x}dx + Ap\,du.$$

Die in Gleichung (4) vorkommende Größe $\frac{dp}{dT}$ wird bestimmt durch:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\partial p}{\partial T} + \frac{\partial p}{\partial x}\frac{dx}{dT}.$$

*) Da die Grenzflächen unbekannt sind, habe ich obige Beispiele nur angeführt, um die wichtige Rolle zu verdeutlichen, die sie spielen, es ist jedoch keineswegs gemeint, daß alle Fälle damit berücksichtigt sind.

Um $\frac{dx}{dT}$ zu finden, bemerke man, daß $\frac{dp}{dT}$ den Zuwachs des Drucks bedeutet, wenn das Volum des ganzen Systems konstant ist; folglich ist:

$$0 = -\frac{du}{dx} \cdot \frac{dx}{dT} + \frac{\partial w}{\partial T} + \frac{\partial w}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial T}.$$

Setzt man diesen Wert von $\frac{dx}{dT}$ ein und führt die gefundenen Werte für dQ, du und $\frac{dp}{dT}$ in Gleichung (4) ein, so erhält man:

$$U_1 - \frac{\partial W}{\partial x} - \frac{\partial W}{\partial p} \cdot \frac{\partial p}{\partial x} =$$

$$A\left(T\frac{\partial p}{\partial T} - p\right)\left(u_1 - \frac{\partial w}{\partial x} - \frac{\partial w}{\partial p} \cdot \frac{\partial p}{\partial x}\right) + AT\frac{\partial p}{\partial x}\left(\frac{\partial w}{\partial T} + \frac{\partial w}{\partial p} \cdot \frac{\partial p}{\partial T}\right).$$

Mit Hilfe von Gleichung (5) reduziert sich diese auf die Form:

$$U_1 - \frac{\partial W}{\partial x} = A\left(T\frac{\partial p}{\partial T} - p\right)\left(u_1 - \frac{\partial w}{\partial x}\right) \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

In dieser Gleichung bedeutet folglich $\frac{\partial p}{\partial T}$ das partielle Differential von p in Gleichung (18), und bei der Integration der Gleichung erhält man eine unbestimmte Konstante, welche folglich als eine Funktion [25] von $\frac{y}{x}$ zu betrachten ist. Führt man die Werte von W und w mit Hilfe von Gleichung (8) und (9) ein, so erhält man:

$$U_1 - U_2 - \frac{\partial \lambda}{\partial x} = A\left(T\frac{\partial p}{\partial T} - p\right)\left(u_1 - u_2 - \frac{\partial \delta}{\partial x}\right) \quad . \quad (22)$$

Im allgemeinen ist das Volum u_1 des Wasserdampfes so groß, daß man u_2 und $\frac{\partial \delta}{\partial x}$ vernachlässigen kann, und nimmt man weiter an, daß der Wasserdampf dem *Mariotte-Gay-Lussac*schen Gesetz folgt, und daß folglich $u_1 = \frac{RT}{p}$ ist, und setzt man $U_1 - U_2 = \varrho$, so ist angenähert:

$$\varrho - \frac{\partial \lambda}{\partial x} = ART\left(T\frac{d(\log \operatorname{nat} p)}{dT} - 1\right).$$

Bezeichnet man die Spannkraft von Wasserdampf über reinem Wasser mit p_0, und ist die innere Verdampfungswärme ϱ_0, so ist:

$$\varrho_0 = ART\left(T\frac{d(\log \operatorname{nat} p_0)}{dT} - 1\right).$$

Subtrahiert man diese Gleichungen voneinander, so erhält man durch Reduktion:

$$d\left(\log \operatorname{nat}\frac{p}{p_0}\right) = \frac{\varrho - \varrho_0 - \frac{\partial \lambda}{\partial x}}{ART^2}\,dT \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

Kirchhoff hat bei der Entwicklung dieser Formel $\varrho - \varrho_0 = 0$ gesetzt, und hierin hat man möglicherweise eine der Ursachen, weshalb die aus der Formel abgeleiteten Resultate nicht mit den Versuchen stimmen.[23] Ein anderer Grund ist der, daß $\frac{\partial \lambda}{\partial x}$ nicht genau bekannt ist, und man kann nicht aus einem einzelnen Wert von λ das Vorzeichen für $\frac{\partial \lambda}{\partial x}$ ableiten. Aus *Favres* Versuch ersieht man, daß es Salzlösungen gibt, für die $\frac{\partial \lambda}{\partial x}$ das Vorzeichen mit steigenden Werten von x wechselt. So bei Auflösung von kohlensaurem Kalium (K_2CO_3), wo im Beginn eine Wärmeentwicklung stattfindet, jedoch bei steigendem Wassergehalt ein neuer Wasserzusatz eine Wärmeabsorption hervorbringt. *Wüllners**) Ausspruch darüber, daß die von *Kirchhoff* gegebene Theorie nicht anwendbar sei, muß deshalb als unbewiesen gelten, bis vollständigere Versuche über λ und ϱ ausgeführt sind.

*Wüllner***) hat eine Reihe von Versuchen über die Spannkraft des Wasserdampfes aus Salzlösungen angestellt und ist zu dem Resultat gekommen, daß die Verminderung der Spannkraft oder $p_0 - p$ [26] bei konstanter Temperatur proportional dem Salzgehalt ist. In diesem Falle müßte Gleichung (18) die Form haben:

$$\frac{p}{p_0} = 1 - \alpha\frac{y}{x} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

*) *Pogg.* Ann., Bd. 105. 106.
**) *Pogg.* Ann., Bd. 103.

Hier bezeichnet α eine Funktion der Temperatur T. Dieses *Wüllner*sche Gesetz ist indes nur annähernd richtig und gilt allein für verdünnte Lösungen. Dies kann man von vornherein einsehen, wenn man beachtet, daß man bei genügend hoher Temperatur $\frac{y}{x}$ so große Werte beilegen kann, wie man will, und folglich p negativ erhalten kann, was eine Unmöglichkeit ist. Man sieht auch aus den Versuchen, daß sie nicht einmal für gesättigte Lösungen bei ihrem Siedepunkte stimmen. *Wüllner* hat α als Funktion von p_0 ausgedrückt, welches selbst eine Funktion von T ist; er hat gefunden:

Lösungen v. Chlornatrium ($NaCl$) $\alpha = 0{,}601$
Lösungen v. Natriumsulfat (Na_2SO_4) $\alpha = 0{,}236$
Lösungen v. Natriumnitrat ($NaNO_3$) $\alpha = 0{,}315 + 0{,}0000907 p_0$
Lösungen v. Kaliumnitrat (KNO_3) $\alpha = 0{,}196 + 0{,}000108 p_0$
Lösungen v. Chlorkalium (KCl) $\alpha = 0{,}390 + 0{,}0000538 p_0$
Lösungen v. Kaliumsulfat (K_2SO_4) $\alpha = 0{,}383 - 0{,}000190 p_0$.

Die Gefrierfläche.

Die Gleichung für die Gefrierfläche war: $p = \varphi_1\left(T, \frac{y}{x}\right)$. Man kann auf diese den *Carnot*schen Kreisprozeß in derselben Art wie auf die Verdampfungsfläche anwenden und findet dann, indem man in Gleichung (21) U_3 für U_1 und u_3 für u_1 setzt:

$$U_3 - \frac{\partial W}{\partial x} = A\left(T\frac{\partial p}{\partial T} - p\right)\left(u_3 - \frac{\partial w}{\partial x}\right) \quad \ldots (25).$$

Hier bezeichnet $\frac{\partial p}{\partial T}$ das partielle Differential von p in Gleichung (19), und die bei der Integration erhaltene Konstante ist eine Funktion von $\frac{y}{x}$. Da diese Fläche nur für Temperaturen unter 0° C. gilt, so ist es am bequemsten, die Verbindung als aus Eis und Salz gebildet zu betrachten. An Stelle der Gleichungen (8) und (9) setzt man dann:

$$\lambda' = W - xU_3 - yV_3$$
$$\delta' = w - xu_3 - yv_3.$$

Wird dies in Gleichung (25) eingeführt, so erhält man:

$$\frac{\partial \lambda'}{\partial x} = A\left(T\frac{\partial p}{\partial T} - p\right)\frac{\partial \delta'}{\partial x} \quad \ldots\ldots (26).$$

Die Sättigungsfläche.

Die Gleichung für diese ist $p = \varphi_2\left(T, \frac{y}{x}\right)$. Zur Bestimmung derselben hat man in Gleichung (21) x mit y, U_1 mit V_3 und u_1 mit v_3 zu vertauschen:

$$V_3 - \frac{\partial W}{\partial y} = A\left(T\frac{\partial p}{\partial T} - p\right)\left(v_3 - \frac{\partial w}{\partial y}\right) \quad . \; . \; . \; (27).$$

Mit Hilfe der Gleichungen (8) und (9) erhält man:

$$\frac{\partial \lambda}{\partial y} = A\left(T\frac{\partial p}{\partial T} - p\right)\frac{\partial \delta}{\partial y} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; (28).$$

Die charakteristische Linie *ad*.

Wie oben gezeigt, bestimmen die Gleichungen (19) und (20) die Schnittlinie zwischen der Gefrierfläche und der Sättigungsfläche oder die charakteristische Linie *ad*. Man kann indes eine besondere Differentialgleichung für diese Linie finden, wenn man den *Carnot*schen Kreisprozeß auf dieselbe anwendet, indem man beachtet, daß Salz und Eis gleichzeitig aus der Verbindung austreten, so daß der zurückgebliebene Teil der Verbindung seine Zusammensetzung unverändert behält. Läßt man den Prozeß vor sich gehen, bevor die ganze Verbindung verbraucht ist, so ist die Volumveränderung gleich $xu_3 + yv_3 - w$ und die innere Wärmeveränderung $xU_3 + yV_3 - W$. Folglich ist:

$$x U_3 + y V_3 - W = A\left(T\frac{dp}{dT} - p\right)(xu_3 + yv_3 - w). \quad (29)$$

Führt man λ' und δ' ein, so erhält man:

$$\lambda' = A\left(T\frac{dp}{dT} - p\right)\delta' \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; (30)$$

Da diese Gleichungen einer Linie angehören, und daher nur eine unabhängige Variable vorhanden ist, so ist $\frac{dp}{dT}$ kein partielles Differential, sondern p muß als eine Funktion von T allein betrachtet werden, und $\frac{y}{x}$ entweder als Funktion von p oder T.

Die charakteristische Linie *ab*.

Die Schnittlinie zwischen der Verdampfungsfläche und der Gefrierfläche oder die chrakteristische Linie *ab* bestimmt den Gefrierpunkt von Salzlösungen bei dem geringsten Druck. Die Gleichungen dieser Linie sind (18) und (19), können jedoch durch Elimination auf die Form gebracht werden:

$$p = \psi(T), \quad \frac{y}{x} = \chi(T) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (31)$$

[**28**] Will man den *Carnot*schen Kreisprozeß auf einen Punkt dieser Linie anwenden, so kann man sich in einem Cylinder $(x + y)$ kg Salzlösung und zugleich Eis anwesend denken; wenn man nun die Wärme bei konstanter Temperatur und Druck zuführt, so wird ein Teil des Eises schmelzen und sich mit der Salzlösung vereinigen, zu gleicher Zeit, wo eine eben so große Gewichtsmenge Wasser aus der Lösung austritt und in Dampf übergeht. Die Verbindung verbleibt dabei in ihrer Zusammensetzung unverändert, und der Prozeß ist ganz derselbe, als wenn Eis direkt zu Wasserdampf sublimierte. Der *Carnot*sche Kreisprozeß führt folglich einfach zu Gleichung (6), wenn man darin U_2 und u_2 mit U_3 und u_3 vertauscht. Wir haben also:

$$U_1 - U_3 = A\left(T\frac{dp}{dT} - p\right)(u_1 - u_3) \quad . \quad . \quad . \quad (32)$$

Dieser Wert des Druckes werde mit p_1 bezeichnet und bedeutet also die Spannkraft des Wasserdampfes über Eis. Wir erhalten also folgendes bemerkenswerte Gesetz: Die Spannkraft des Wasserdampfes über einer Salzlösung, welche sich beim Gefrierpunkt befindet, ist dieselbe wie die Spannkraft über Eis von gleicher Temperatur.[24])

Kennt man die Gleichung für die Verdampfungsfläche, so braucht man folglich nur in dieselbe die erste der Gleichungen (31) einzusetzen oder:

$$p = p_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (33)$$

so findet man die andere der Gleichungen (31). Läßt man in Gleichung (32) u_3 im Vergleich mit u_1 außer Betracht, und setzt man $u_1 = \frac{RT}{p_1}$, so erhält man:

$$U_1 - U_3 = ART\left(T\frac{dp_1}{p_1 dT} - 1\right) \cdot$$

Für die Verdampfung von reinem Wasser erhält man in gleicher Weise (siehe S. [25] 50, 51)

$$U_1 - U_2 = ART\left(T\frac{dp_0}{p_0\,dT} - 1\right).$$

Hieraus findet man:

$$d\left(\log \operatorname{nat} \frac{p_1}{p_0}\right) = \frac{U_2 - U_3}{ART^2}\,dT.^{25)}$$

Angenähert kann man die Wärmekapazität des Wassers gleich 1 und die des Eises gleich 0,51 setzen; weiter ist annähernd:

$$dU_2 - dU_3 = dT - 0{,}51\,dT = 0{,}49\,dT.$$

Da $U_2 - U_3 = 79{,}04$ bei 0° C. ($T_0 = 273°$), so erhält man:

$$U_2 - U_3 = 0{,}49\,T - 54{,}73.$$

[29] Setzt man $AR = \frac{1}{2}$[26], so erhält man:

$$d\left(\log \operatorname{nat}\frac{p_1}{p_0}\right) = \left(\frac{4{,}41}{T} - \frac{492{,}57}{T^2}\right)dT$$

und bei der Integration:

$$\log \operatorname{nat}\frac{p_1}{p_0} = 4{,}41 \log \operatorname{nat}\frac{T}{T_0} + 492{,}57\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) \quad (34).$$

Will man nun *Wüllners* Formel (24) für die Verdampfungsfläche anwenden und beachtet, daß für kleine Werte von $\frac{y}{x}$ annähernd:

$$\log \operatorname{nat}\frac{p}{p_0} = \log \operatorname{nat}\left(1 - \alpha\frac{y}{x}\right) = -\alpha\frac{y}{x},$$

so findet man, da $p = p_1$,

$$-\alpha\frac{y}{x} = 4{,}41 \log \operatorname{nat}\frac{T}{T_0} + 492{,}57\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) \quad (35).$$

Bezeichnet man den Gefrierpunkt von 0° C. an gerechnet mit τ, so ist $\tau = T - T_0$, und entwickelt man die rechte Seite von (35) in Reihe und behält allein das erste Glied, so findet man folgende Annäherungsformel:

$$\tau = -105\,\alpha\frac{y}{x} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (36)$$

Die charakteristische Linie ab bestimmt den Gefrierpunkt der Salzlösung beim niedrigsten Druck. Da indes eine Veränderung des Drucks nur eine sehr kleine Veränderung des Gefrierpunkts mit sich bringt, was man an der Schmelzpunktsänderung des Eises durch den Druck ersieht, so kann man mit hinreichender Genauigkeit die Versuche, welche über den Gefrierpunkt von Salzlösungen bei 1 Atm. Druck ausgeführt sind, auch für die charakteristische Linie als gültig ansehen. Solche Versuche sind von *Rüdorff* *) ausgeführt, und er hat aus den Versuchen gefunden, daß, wenn man die Wassermenge gleich 100 setzt, der Gefrierpunkt durch die Formel ausgedrückt wird:

$$\tau = -\beta y .$$

Diese Formel ist genau dieselbe wie (36), indem man durch Einsetzen von $x = 100$ erhält:

$$\beta = 1{,}05 \alpha .$$

Aus *Wüllners* Versuchen kennt man α, aber da die Versuche sich nicht bis 0° C. erstrecken, und α abhängig von der Temperatur ist, so kann man keine absolute Übereinstimmung zwischen *Wüllners* und *Rüdorffs* Koeffizient erwarten, die Übereinstimmung ist indes hinreichend, um die Richtigkeit der Theorie zu erweisen, siehe Tab. I.

[30]

Tab. I.

Lösungen von		α	β
Chlornatrium	$NaCl$	0,601	0,600
Chlorkalium	KCl	0,390	0,443
Natriumsulfat	Na_2SO_4	0,236	0,297
Kaliumsulfat	K_2SO_4	0,383	0,201
Natriumnitrat	$NaNO_3$	0,315	0,370
Kaliumnitrat	KNO_3	0,196	0,267

Es gibt noch einen anderen Umstand, welcher der Theorie eine ausgezeichnete Stütze verleiht. Wir haben bisher die Salzlösung als aus x kg des Stoffes A und y kg des Stoffes B bestehend betrachtet, wo A Wasser und B wasserfreies Salz bezeichnet. Nun findet jedoch *Wüllner* **), daß seine Formel (24)

*) *Pogg.* Ann., Bd. 114, 116.
**) *Pogg.* Ann., Bd. 110.

für einige Salzlösungen nicht gilt, wenn man nicht das Salz als in engerer Verbindung mit *n* Molekeln Wasser betrachtet.[27]) Dasselbe hat *Rüdorff* aus seinen Versuchen über den Gefrierpunkt gefunden, und nun finden sie beide genau dieselben Formeln für die Zusammensetzung. Wie früher bemerkt, gelten die aus der Theorie abgeleiteten Formeln auch, wenn der Stoff *B* eine Verbindung von Salz und Wasser bezeichnet, sofern man sich nur innerhalb der Grenzen hält, in denen diese engere Verbindung existiert. Die Resultate der Versuche zeigt Tab. II.

Tab. II.

Substanz *B*		α nach *Wüllner*	β nach *Rüdorff*
Chlorcalcium	$CaCl_2 + 6H_2O$	0,247	0,227
Kalihydrat	$KHO + 2H_2O$	0,332	0,394
Natronhydrat	$NaHO + \frac{3}{2}H_2O$	0,409	0,509

In der folgenden Tab. III sind die Resultate von *Rüdorffs* Versuchen zusammengestellt; wenn man darin, anstatt die Zusammensetzung der Salzlösung so auszudrücken, daß man die Salzmenge auf 100 Teile Wasser angiebt, vielmehr die

Tab. III.

Substanz *B*	β	γ	Substanz *B*	β	γ
$NaCl$	0,600	1,95	$CaCl_2 + 6H_2O$	0,227	2,76
KCl	0,443	1,84	$BaCl_2 + 2H_2O$	0,192	2,60
NH_4Cl	0,653	1,94	$MnCl_2 + 12H_2O$	0,138	2,62
KBr	0,292	1,93	$CuCl_2 + 12H_2O$	0,127	2,47
KJ	0,212	1,96	$NaBr + 4H_2O$	0,189	1,84
K_2SO_4	0,201	1,95	$NaJ + 4H_2O$	0,152	1,87
Na_2SO_4	0,297	2,34	$HCl + 6H_2O$	0,251	2,01
KNO_3	0,267	1,50	$HJ + 4H_2O$	0,157	1,74
$NaNO_3$	0,370	1,75	$H_2SO_4 + 9H_2O$	0,129	1,86
NH_4NO_3	0,384	1,71	$HNO_3 + \frac{9}{2}H_2O$	0,230	1,84
CaN_2O_6	0,277	2,52	$N_2H_8O + 2H_2O$	0,423	2,07
K_2CO_3	0,317	2,43	$NaOH + \frac{3}{2}H_2O$	0,509	1,89
			$KOH + 2H_2O$	0,394	2,02

Anzahl der Salzmolekeln auf 100 Molekeln Wasser angiebt, so wird die Formel:

[31] $$\tau = -\gamma \cdot n;$$

worin n die Anzahl Molekeln Salz bezeichnet, und ist das Molekulargewicht des Salzes m, so ist: $\gamma = \beta \frac{m}{18}$.

Wirft man einen Blick auf Tabelle III, so sieht man sofort, daß es Gruppen von Salzen gibt, in denen γ konstant zu sein scheint. So ist für die sechs ersten Salze γ im Mittel 1,93, und für diese nimmt auch der Gefrierpunkt für jede Molekel Salz, die auf 100 Molekeln Wasser kommt, um 1,93° C. ab. Da in Wirklichkeit β und γ ebenso wie α von der Temperatur abhängen, so ist dies nur ein Annäherungsgesetz, welches indes bei weitergehenden Versuchen dazu helfen kann, die wahre Form für die Gleichung der Verdampfungsfläche zu finden.

Die charakteristische Linie *ac*.

Die Schnittlinie zwischen der Verdampfungsfläche und der Sättigungsfläche oder die charakteristische Linie *ac* gibt den Siedepunkt der gesättigten Lösung und ihren Salzgehalt beim niedrigsten Druck. Ihre Gleichungen sind (18) und (20), sie können aber durch Elimination unter eine solche Form gebracht werden, daß der Druck p und die Zusammensetzung der Verbindung $\frac{y}{x}$ von der Temperatur allein bestimmt werden. [32] Wendet man den *Carnot*schen Kreisprozeß auf einen Punkt dieser Linie an und beachtet, daß Salz ausgeschieden wird, und Wasser verdampft genau in dem Verhältnis, daß die Zusammensetzung der zurückbleibenden Lösung unverändert bleibt, so erhält man die Differentialgleichung:

$$xU_1 + yV_3 - W = A\left(T\frac{dp}{dT} - p\right)(xu_1 + yv_3 - w) \quad (37).$$

Führt man hierin λ und δ mit Hilfe der Gleichungen (8) und (9) ein, so erhält man:

$$x(U_1 - U_2) - \lambda = A\left(T\frac{dp}{dT} - p\right)(x(u_1 - u_2) - \delta) \quad (38).$$

Bezeichnet man die Spannkraft von Wasserdampf über

reinem Wasser mit p_0, so erhält man in gleicher Weise wie bei Gleichung (22) die Annäherungsformel:

$$d\left(\log \operatorname{nat} \frac{p}{p_0}\right) = \frac{\varrho - \varrho_0 - \frac{\lambda}{x}}{ART^2} dT \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (39)$$

Kennte man nun λ und ϱ, so könnte man die Gleichung integrieren, und mit Hilfe der Gleichung der Verdampfungsfläche könnte man dann den Salzgehalt als Funktion der Temperatur finden. Da die Löslichkeit sich nur wenig mit dem Druck ändert, so kann man mit hinreichender Genauigkeit die Versuche, welche bei 1 Atm. Druck an gesättigten Salzlösungen ausgeführt sind, für die charakteristische Linie anwenden, wenn man nur $\frac{y}{x}$ als Funktion von T sucht. Um das Problem der Löslichkeit der Salze zu lösen, muß man folglich vor allem die Verbindungswärme für die gesättigten Lösungen untersuchen.[28])

Die charakteristische Verbindung.

Eine jede binäre chemische Verbindung in flüssigem Zustand, die aus den Stoffen A und B zusammengesetzt ist, kann dadurch zu existieren aufhören, daß der eine dieser Stoffe teilweise in fester Form austritt; da sowohl der Stoff A wie der Stoff B austreten kann, und es auf der Zusammensetzung der Verbindung beruht, welcher von diesen austritt, so sieht man von vornherein ein, daß es eine Zusammensetzung geben muß, bei der A und B gleichzeitig austreten, so zwar, daß der zurückbleibende Rest der Verbindung von unveränderter Zusammensetzung bleibt. Dies wurde zuerst von *Rudberg* *) bei Legierungen[29]) wahrgenommen, und er nannte diese Verbindung die eigentliche chemische Verbindung der Metalle. Sie kann indes sowohl im [**33**] flüssigen wie im festen Zustand existieren, und deshalb geschieht der Austritt von A und B derart, daß sie miteinander verbunden bleiben, und das Phänomen nur eine Veränderung des Aggregatzustandes ist. *Rüdorff* hat darauf aufmerksam gemacht, daß ein gleiches Phänomen bei Salzlösungen**) eintritt; hier zeigt es sich indes, daß

*) *Pogg.* Ann., Bd. 71.
**) *Pogg.* Ann., Bd. 136.

Salz und Wasser nicht gebunden zusammenbleiben, sondern in Form eines Breies austreten, welcher eine Mischung von Salzkristallen und Eiskristallen darstellt. Nach der hier aufgestellten Theorie kann indes nicht nur eine solche Verbindung existieren, wo Salz und Wasser gleichzeitig austreten, sondern eine Unendlichkeit solcher Verbindungen, und ihre Zusammensetzung hängt vom Drucke ab, indem alle diese Verbindungen durch die charakteristische Linie *ad* bestimmt sind, nämlich durch die Schnittlinie zwischen der Gefrierfläche und der Sättigungsfläche.[22]) Es ist allerdings möglich, daß diese Linie eine Gerade wäre, welche durch $\frac{y}{x} = $ konstant bestimmt ist, und daß also in Wirklichkeit nur eine einzige Verbindung existierte; jedoch kann man hierüber nichts a priori aussagen. Von allen Verbindungen nun, welche diese Eigenschaft besitzen, gibt es eine, welche beim niedrigsten Druck existieren kann, und das ist die, welche ich die charakteristische Verbindung[21b]) genannt habe. Sie ist bestimmt durch den Punkt a, der zugleich der Schnittpunkt für die zwei anderen charakteristischen Linien ab und ac ist. Betrachtet man die Projektionen dieser zwei Linien auf die horizontale Ebene (siehe Fig. 1), so sieht man, daß die Gleichungen dieser Projektionen $\frac{y}{x}$ als Funktion von T ausdrücken. Da nun der Druck einen sehr kleinen Einfluß auf den Gefrierpunkt und den Sättigungspunkt hat, so kann man, wie bereits oben bemerkt, mit hinreichender Genauigkeit die bei 1 Atm. Druck ausgeführten Versuche auf die horizontalen Projektionen der charakteristischen Linien anwenden. Man hat dadurch ein Mittel, die charakteristische Verbindung zu finden.

Die Gefrierpunktslinie ist gegeben, wenn der Gefrierpunkt in absoluter Temperatur gleich T, $T_0 = 273^\circ$, und die Wassermenge $x = 100$, nämlich durch:

$$T - T_0 = -\beta y.$$

Wollte man annehmen, daß die Lösungskurve auch eine gerade Linie sei, und bezeichnete man mit y_0 die Salzmenge bei 0° C., so ist:

$$[34] \qquad y - y_0 = h(T - T_0),$$

wo h die Menge Salz bezeichnet, welche für jeden Grad Celsius mehr aufgelöst wird. Aus diesen Gleichungen findet man:

$$y = \frac{y_0}{1 + \beta h} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (40)$$

$$T - T_0 = \frac{-\beta y_0}{1 + \beta h} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (41).$$

Die letzte Gleichung ist in einer anderen Form von *Rüdorff* *) aufgestellt worden; indessen gibt es wenige Salze, deren Löslichkeit einer geraden Linie folgt, und in Wirklichkeit ist β auch nicht konstant, wenn man weit unterhalb 0° C. geht. Aus Formel (41) ersieht man, daß die äußerste Grenze für $T - T_0$ durch $-\beta y_0$ dargestellt wird; nun ist für $CaCl_2 + 6H_2O$ $\beta = 0{,}227$ und $y_0 = 189$, wonach $T - T_0$ höchstenfalls — 42,9° sein würde; aber wie bekannt, können Kältemischungen[30] von Eis und Chlorcalcium bis auf — 55° herabgehen; man muß daraus schließen, daß β bedeutend mit der Temperatur veränderlich ist. Es ist deshalb sicherer, den charakteristischen Punkt *a* durch graphische Interpolation der vorhandenen Versuche zu bestimmen. Dies habe ich mit Hilfe von *Rüdorffs* Bestimmungen über die Gefrierpunkte, sowie *Mulders* **) und anderer Bestimmungen über den Salzgehalt gesättigter Lösungen ausgeführt. Die Resultate, die in folgender Tabelle IV angegeben sind, dürfen indes nur als annähernde betrachtet werden.

Tab. IV.

Substanz *B*	Gefrier- od. Schmelzpunkt	Salz auf 100 Teile Wass.	Anzahl Mol. Wasser pro 1 Mol. Salz	Substanz *B*	Gefrier- od. Schmelzpunkt	Salz auf 100 Teile Wass.	Anzahl Mol. Wasser pro 1 Mol. Salz
	$T - T_0$	y			$T - T_0$	y	
$NaCl$	—21°,6	32,6	10,0	K_2CrO_4	—12°,5	56,0	19,4
KCl	—11°,1	24,6	16,8	$CuSO_4$	— 2°,0	15,0	59,1
NH_4Cl	—15°,7	23,6	12,6	K_2SO_4	— 1°,7	8,3	116,6
NH_4NO_3	—16°,2	40,3	11,0	Na_2SO_4	— 1°,2	4,4	179
KNO_3	— 2°,9	11,0	51,1	Na_2CO_3	— 2°,0	6,3	93,5
$NaNO_3$	—20°,0	54,3	8,7	$BaCl_2$	— 7°,0	29,2	39,6
KBr	—13°,5	45,6	14,5	$K_2CrO_4 + CrO_3$	— 0°,8	4,3	384
KJ	—23°,5	109,5	8,4	Na_2HPO_4	—0°,45	2,3	343
$NaBr$	—24°,0	63,5	9,0				
NaJ	—25°,0	92,0	9,1				

*) *Pogg.* Ann., Bd. 136.

**) Scheikundige Verhandelingen en Onderzoekingen van *G. J. Mulder*. 1864.

[35] Veränderung der Löslichkeit mit dem Druck.[30a])

Kennte man die Gleichung für die Sättigungsfläche, und führte man in dieselbe $T =$ konstant ein, so erhielte man den Salzgehalt ausgedrückt als Funktion des Druckes (siehe Fig. 8 und 9). Die Gleichung dieser Fläche ist indes völlig unbekannt; betrachtet man Punkte in der Fläche, welche nahe der charakteristischen Linie liegen, so kann man gleichwohl den Einfluß des Druckes auf die Löslichkeit mit Hilfe des Zusammenhangs berechnen, welcher zwischen den partiellen Differentialen für zwei Flächen und den Differentialen ihrer Schnittlinien besteht. Die folgende Methode ist deshalb auf alle drei Grenzflächen anwendbar.

Bezeichnet man die partiellen Differentiale der Verdampfungsfläche mit $\frac{\partial p}{\partial T}$ und $\frac{\partial p}{\partial y}$, die partiellen Differentiale der Sättigungsfläche mit $\left[\frac{\partial p}{\partial T}\right]_2$ und $\left[\frac{\partial p}{\partial y}\right]_2$, und betrachtet man die Wassermenge x als konstant, so erhält man für die charakteristische Linie ac:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\partial p}{\partial T} + \frac{\partial p}{\partial y}\frac{dy}{dT} = \left[\frac{\partial p}{\partial T}\right]_2 + \left[\frac{\partial p}{\partial y}\right]_2 \frac{dy}{dT},$$

woraus man findet:

$$\left(\frac{dp}{dT} - \frac{\partial p}{\partial T}\right)\left[\frac{\partial p}{\partial y}\right]_2 = \left(\frac{dp}{dT} - \left[\frac{\partial p}{\partial T}\right]_2\right)\frac{\partial p}{\partial y} \quad . \; . \; . \; (42).$$

Die Gleichungen (38), (22) und (28) schreiben sich mit den hier angewandten Bezeichnungen:

$$x(U_1 - U_2) - \lambda = A\left(T\frac{dp}{dT} - p\right)(x(u_1 - u_2) - \delta) \quad (38)$$

$$U_1 - U_2 - \frac{\partial \lambda}{\partial x} = A\left(T\frac{\partial p}{\partial T} - p\right)\left(u_1 - u_2 - \frac{\partial \delta}{\partial x}\right). \quad (22)$$

$$\frac{\partial \lambda}{\partial y} = A\left(T\left[\frac{\partial p}{\partial T}\right]_2 - p\right)\frac{\partial \delta}{\partial y} \quad . \; . \; . \; . \; . \; (28).$$

Schreibt man in Gleichung (38) an Stelle von λ und δ die aus Gleichung (14) hergeleiteten Werte, nämlich:

$$\lambda = x\frac{\partial\lambda}{\partial x} + y\frac{\partial\lambda}{\partial y}$$

$$\delta = x\frac{\partial\delta}{\partial x} + y\frac{\partial\delta}{\partial y},$$

und multipliziert man Gleichung (22) mit x, Gleichung (28) mit y und subtrahiert diese beiden von Gleichung (38), so erhält man nach Kürzung mit AT:

$$0 = \left(\frac{dp}{dT} - \frac{\partial p}{\partial T}\right)\left(x(u_1 - u_2) - x\frac{\partial\delta}{\partial x}\right) - \left(\frac{dp}{dT} - \left[\frac{\partial p}{\partial T}\right]_2\right)y\frac{\partial\delta}{\partial y} \quad (43).$$

[**36**] Mit Hilfe von Gleichung (42) erhält man:

$$x\left(u_1 - u_2 - \frac{\partial\delta}{\partial x}\right)\frac{\partial p}{\partial y} = y\frac{\partial\delta}{\partial y}\left[\frac{\partial p}{\partial y}\right]_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (44).$$

Hieraus kann man also $\left[\frac{\partial p}{\partial y}\right]_2$ berechnen oder die Veränderung des Druckes mit dem Salzgehalt in einer gesättigten Lösung.

Aus Gleichung (44) leitet man folgende Annäherungsformel ab: Man kann u_2 und $\frac{\partial\delta}{\partial x}$ außer Betracht im Vergleich mit dem Wasserdampfvolumen u_1 lassen; für u_1 führt man $\frac{RT}{p}$ ein, und mit Hilfe von *Wüllners* Formel (24) erhält man angenähert:

$$\frac{1}{p}\frac{\partial p}{\partial y} = -\frac{\alpha}{x}.$$

Schreibt man $\frac{\Delta p}{\Delta y} = -\left[\frac{\partial p}{\partial y}\right]_2$, so findet man:

$$\frac{\Delta y}{\Delta p} = -\frac{y}{\alpha RT}\cdot\frac{\partial\delta}{\partial y} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (45)$$

Aus dieser Formel sieht man, daß die Salzmenge mit steigendem Druck abnimmt, wo eine Volumvergrößerung beim Zusatz einer kleinen Salzmenge zur Lösung stattfindet. Dies ist der Fall bei Salmiak (NH_4Cl) (siehe Fig. 8). Dagegen wächst die Salzmenge (Löslichkeit) mit steigendem Druck, wo eine Kontraktion beim Zusatz einer kleinen Salzmenge zur Lösung stattfindet. Dies ist bei den meisten Salzen der

Fall (siehe Fig. 9). Soweit mir bekannt, liegen brauchbare Versuche über den Einfluß des Druckes auf die Löslichkeit nur von *Sorby**) vor. Er stellte die Versuche an, indem er Salzlösungen in zugeschmolzene Glasröhren bei einer Temperatur einschloß, welche 10° bis 20° C. tiefer als die gewöhnliche Temperatur war; dadurch wurde erreicht, daß bei gewöhnlicher Temperatur ein Druck von ungefähr 100 Atmosphären in den Röhren herrschte. Setzt man die gewöhnliche Temperatur $= 20°$ C. und also in Formel (45) $T = 293$; setzt man $R = 47{,}1$[31]) und $y = 100$, wobei Δy ausgedrückt wird in Gewichtsteilen auf 100 Teile Salz, und drückt man weiter Δp in Atm. und das Volumen von 1 kg Wasser mit 1 aus, so schreibt sich Formel (45) folgendermassen:

$$\frac{\Delta y}{\Delta p} = -\frac{0{,}07488}{\alpha} \cdot \frac{\partial \delta}{\partial y}.$$

[37] Man kann nun α aus *Wüllners* Versuchen finden, und $\frac{d\delta}{dy} = \frac{\partial w}{\partial y} - v_3$ kann aus *Schiffs***) Versuchen über die Dichte von Salzlösungen berechnet werden, indem $w = \frac{x+y}{D}$, wo D die Dichte ist, und $\frac{y}{x}$ aus Versuchen über den Sättigungspunkt der Salze bestimmt wird. *Sorby* hat indes selbst die Volumveränderung bestimmt, welche zu stande kommt, wenn einer nahezu gesättigten Salzlösung eine kleine Salzmenge zugesetzt wird; er gibt diese Volumveränderung in Bruchteilen des Salzvolumens an; folglich sind *Sorbys* Bestimmungen nichts anderes als der Ausdruck $\frac{1}{v_3} \cdot \frac{\partial \delta}{\partial y}$. Nimmt man die Berechnungen nach *Schiffs* Versuchen vor, so bekommt man sehr nahe übereinstimmende Werte. Der Wert von v_3 ist für Salmiak von *Sorby* angegeben und für die übrigen von *Filhol****). Der Koeffizient α ist aus *Wüllner*'s Versuchen genommen, außer für NH_4Cl, wo mangels anderer *Rüdorffs* Koeffizient β benutzt ist. Die Berechnungen sind in beifolgender Tab. V zusammengestellt.

---

*) Philosophical Magazine and Journal of Science. Vol. 27. 1864.
**) Ann. der Chemie und Pharmacie. Bd. 108. 113.
***) Ann. de chimie et de physique (3) T. 21.

Tab. V.

Substanz B	$\frac{1}{v_3}\left(\frac{d\delta}{dy}\right)$	v_3	$\left(\frac{d\delta}{dy}\right)$	α	$\frac{\Delta y}{\Delta p}$ berechnet	$\frac{\Delta y}{\Delta p}$ beobachtet
NaCl	−0,1357	0,446	−0,0605	0,601	0,00754	0,00419
K_2SO_4	−0,3121	0,380	−0,1186	0,380	0,02337	0,02914
NH_4Cl	+0,1578	0,654	+0,1032	0,653	−0,01183	−0,00637

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung nicht sonderlich gut, doch kann man sie nicht größer erwarten: 1) da die Versuche nach *Sorby*s Äußerung nur annähernde sind; 2) da *Wüllner*s Versuche über α sich nicht bis zur gesättigten Lösung erstrecken und der Koeffizient α für NH_4Cl aus *Rüdorff*s Bestimmungen des Gefrierpunkts entnommen ist. Es ist indes deutlich zu sehen, daß die berechneten und die beobachteten Werte gleich laufen.

---

[38]

Auszug der Abhandlung über die Theorie der unbestimmten Verbindungen.[32])

I. Einleitung.

1) Eine chemische Verbindung ist ein Gleichgewichtszustand zwischen den Atomen der Stoffe, aber dies Gleichgewicht existiert nur in bestimmten Grenzen der Temperatur und des Drucks.

2) Was ihre Natur und die Wirkungsweise anlangt, so kann man keine Grenze feststellen zwischen den starken Kräften, welche die bestimmten Verbindungen erzeugen, und den schwächeren Kräften, aus denen die unbestimmten Verbindungen wie die Lösungen entstehen.

3) Die vorstehende Abhandlung ist dem Studium einer bestimmten Klasse von Verbindungen gewidmet, welche die

Salzlösungen umfaßt, ferner die flüssigen Gemische, welche in beliebigem Verhältnis sich bilden können, und die von Flüssigkeiten absorbierten Gase. Die Differenz, welche zwischen diesen verschiedenen Verbindungen zu bestehen scheint, verschwindet, wenn man sie unter analogen Umständen betrachtet.

4) Die Verbindungen existieren nur in flüssigem Zustande, und die Zersetzung findet statt, wenn einer oder mehrere der Komponenten aus der Verbindung austreten, indem sie aus dem flüssigen Zustand in den festen oder gasförmigen übergehen. Im flüssigen Zustande sind die Molekeln in Gruppen geordnet, und die Anordnung hängt von der Temperatur und der Konzentration ab. In dieser Abhandlung behandle ich nur den Fall, wo die Verbindung als zusammengesetzt aus zwei Stoffen A und B betrachtet werden kann, und die Anordnung der Molekeln unveränderlich bleibt.

[39] II. Über die Stoffe im allgemeinen.

5) Die Gleichung (1) stellt die erste Fundamentalfunktion oder die Zustandsgleichung des Stoffes dar und gibt das spezifische Volumen u als Funktion der absoluten Temperatur T und des Druckes p an. Gleichung (2) stellt die zweite Fundamentalfunktion des Stoffes dar und gibt die totale innere Wärme U als Funktion von T und p. Gleichung (3) ist aus dem ersten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie abgeleitet und Gleichung (4) aus dem zweiten Hauptsatz mit Anwendung auf den *Carnot*schen Kreisprozeß. Gleichung (5) zeigt die Beziehungen zwischen den beiden Fundamentalfunktionen u und U.

6) Ein und derselbe Körper hat zwei Fundamentalgleichungen für jeden Aggregatzustand. Ein Stoff, welcher im festen, flüssigen und gasförmigen Zustand existieren kann, hat demnach sechs Fundamentalgleichungen. Wenn der Stoff aus einem Zustand in den anderen übergeht, so gibt es eine Spezialgleichung zwischem dem Druck und der Temperatur; diese Gleichung (7) leitet sich aus Gleichung (6) ab, und man kann drei Fälle unterscheiden, nämlich: die Verdampfung oder den Übergang des flüssigen in den gasförmigen Zustand, die Schmelzung oder den Übergang des festen in den flüssigen Zustand und die Sublimation oder den Übergang des festen in den gasförmigen Zustand.

7) Eine Verbindung kann im flüssigen Zustand unter Um-

ständen bestehen, wo seine Komponenten nicht als Flüssigkeiten bestehen können, und in diesem Falle ist es wichtig, die Werte von u und U zu kennen, obgleich diese Werte keine reelle Bedeutung besitzen. Wasser z. B. kann in flüssiger Form bei 100° C. nur unter einem Druck von mindestens 760 mm existieren; eine Lösung von Wasser und Salz kann bei 100° C. als Flüssigkeit bei einem geringeren Druck als 760 mm bestehen.

III. Allgemeine Gesetze der chemischen Verbindungen.

8) Die Volumänderung δ, welche sich einstellt, wenn x kg eines Stoffes A sich mit y kg eines Stoffes B vereinigen, ist durch Gleichung (8) gegeben. Die innere latente Wärme λ ist durch Gleichung (9) gegeben und die Verbindungswärme q durch Gleichung (10).

9) Gleichung (12) zeigt die Beziehung zwischen λ und den spezifischen [**40**] Wärmen der Verbindung und der Komponenten A und B. Gleichung (13) gibt die Beziehung zwischen λ und δ.

10) Bezeichnet man mit w das Volumen der Verbindung und mit W ihre innere Wärme, so erhält man die Funktionen w und W durch die Gleichungen (15) und (16) ausgedrückt. Übrigens müssen w, W, λ und δ der partiellen Differentialgleichung (14) genügen.

11) Im Augenblick der Zersetzung einer Verbindung gilt eine besondere Gleichung zwischen dem Druck p, der Temperatur T und dem Zusammensetzungsverhältnis $\frac{y}{x}$; siehe (17).

12) Man kann drei Zersetzungsarten unterscheiden: 1. Der eine der Stoffe tritt teilweise aus der Verbindung aus, und der Rückstand erhält eine Zusammensetzung, welche von der ursprünglichen verschieden ist. Dies ist der Fall bei einer Lösung, wenn das Salz oder das Wasser im festen Zustand austreten. 2. Die beiden Stoffe A und B treten teilweise aus der Verbindung aus in einem von der Zusammensetzung der Verbindung verschiedenen Verhältnis; der Rückstand erhält also eine neue Zusammensetzung. Dies ist der Fall, wenn eine Mischung von Wasser und Alkohol verdampft. 3. Die beiden Stoffe A und B treten teilweise aus der Verbindung aus in einem Verhältnis gleich dem in der Verbindung; dann

behält der Rest seine konstante Zusammensetzung. Diese Zersetzungsart findet sich stets bei den bestimmten Verbindungen, und die Erscheinung heißt Dissociation. Es gibt jedoch auch gewisse Fälle, wo die unbestimmten Verbindungen sich in derselben Weise zersetzen, z. B. die Verdampfung einer gesättigten Lösung.

13) Durch Anwendung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie auf die Zersetzung der chemischen Verbindungen erhält man die Bedingungen. *Kirchhoff* hat zuerst diese Bemerkung gemacht, indem er die Anwendung dieser Methode auf einige Spezialfälle zeigte.

IV. Theorie der Salzlösungen.

14) Unter gewöhnlichen Umständen kann man die Dämpfe, welche sich aus einer Salzlösung entwickeln, als solche von reinem Wasser betrachten und die Tension des Salzdampfes vernachlässigen. Dann vereinfacht sich die Theorie, und das Gleichgewicht einer Lösung wird auf folgende Arten gestört: 1. Wasser entweicht im Dampfzustand; die Lösung befindet sich im Siedepunkt. 2. Wasser tritt im festen Zustand aus; die Lösung befindet sich im Gefrierpunkt. 3. Das Salz tritt im festen Zustand aus; die Lösung befindet sich im Sättigungspunkt.[32a])

15) Die Existenzgrenzen einer Lösung stellen sich durch drei Flächen (Fig. 1) dar, nämlich: die Verdampfungsfläche *abec*, siehe Gleichung (18); die Gefrierfläche *abfd*, siehe Gleichung (19); die Sättigungsfläche *acgd*, siehe Gleichung (20).

Die drei Flächen schneiden sich in drei charakteristischen Linien, und diese Linien treffen sich im charakteristischen Punkte *a*; die Lösung, welche diesem Punkte entspricht, nenne ich die charakteristische Verbindung[21b]), denn sie kann in den weitesten Grenzen existieren, bei der tiefsten Temperatur und dem niedrigsten Druck, und es scheint, daß die chemische Anziehung zwischen dem Salz und dem Wasser ihren größten Wert für diese Verbindung besitzt.

16) Setzt man den Druck konstant, so erhält man eine gebrochene Linie (Fig. 2), deren Teil MQ die Gefrierpunkte der Lösungen darstellt; der Teil MP stellt die Sättigungspunkte und RP die Siedepunkte dar.

17) Setzt man $\frac{y}{x}$ konstant, d. h., indem man eine bestimmte Lösung betrachtet, so erhält man eine Linie (siehe Fig. 3, 4, 5 und 6), deren Form je nach dem Wert von $\frac{y}{x}$ variiert. Für genügend kleine Werte von $\frac{y}{x}$ stellt der Teil *MQ* (Fig. 3 und 4) den Minimum- oder Maximumdruck dar, welcher das Gefrieren der Lösung verhindert, und der Teil *MP* stellt den Druck beim Siedepunkt dar. Für genügend große Werte von $\frac{y}{x}$ stellt der Teil *MQ* (Fig. 5 und 6) den Minimum- oder Maximumdruck dar, welcher die Kristallisation des Salzes verhindert, [**42**] und der Teil *MP* repräsentiert den Druck beim Siedepunkt.

18) Setzt man die Temperatur konstant, so erhält man eine Linie (siehe Fig. 8 und 9), deren Form je nach den Werten von *T* sich ändert. Wenn die Temperatur unterhalb und nahe 0° C. ist, so stellt der Teil *PN* (Fig. 7) den Minimaldruck dar, welcher die Kristallisation des Salzes verhindert; der Teil *NM* stellt den Druck beim Siedepunkt dar, und *MQ* den Mindestdruck, welcher das Gefrieren des Wassers verhindert; bei Temperaturen oberhalb 0° C. (siehe Fig. 8 und 9) stellt der Teil *MP* den Minimum- oder Maximumdruck dar, welcher die Kristallisation des Salzes verhindert, und *MQ* den Druck beim Siedepunkt.

19) Die Gleichung der Verdampfungsfläche findet man durch Integration der Differentialgleichung (22), welche die Annäherungsform (23) annimmt, wenn man die genügend kleinen Größen vernachlässigt. Die Integrationskonstante ist eine Funktion von $\frac{y}{x}\cdot$ In Gleichung (23) bezeichnet ϱ die latente innere Wärme des Wassers beim Übergang aus einer Salzlösung in den Dampfzustand, und ϱ_0 bezeichnet die innere latente Wärme des Wassers beim Übergang des reinen Wassers zu Dampf; ϱ und ϱ_0 können aus der gleichen Formel (siehe Gleichung (6)) berechnet werden, jedoch muß man für ϱ einen geringeren Druck einführen als den, welcher ϱ_0 entspricht. *Wüllner* hat aus seinen Versuchen Formel (24) gefunden, doch ist diese Formel nur eine Annäherung, welche für genügend kleine Werthe von $\frac{y}{x}$ zutrifft.

20) Die Gleichung der Gefrierfläche findet man durch Integration der Gleichung (25) oder (26); die Gleichung der Sättigungsfläche findet man durch Integration der Gleichung (27) oder (28). Die charakteristische Linie *ad* oder die Schnittlinie dieser Flächen bestimmt die Gefrierpunkte der gesättigten Lösungen; ihre Gleichungen sind (19) und (20), müssen jedoch auch der Differentialgleichung (30) genügen.

21) Die charakteristische Linie *ab* oder die Schnittlinie zwischen der Verdampfungsfläche und der Gefrierfläche bestimmt die Gefrierpunkte unter Minimaldruck; ihre Gleichungen sind (18) und (19), doch müssen sie der Gleichung (32) genügen.

22) Man leitet aus Gleichung (32) das folgende Gesetz ab: »Die Spannung [43] des Wasserdampfes über einer Salzlösung beim Gefrierpunkt ist gleich der Spannung des Dampfes von Eis bei derselben Temperatur.

Aus diesem Gesetz und der Formel von *Wüllner* leitet man die Annäherungsformel (36) ab, worin τ den Gefrierpunkt und α den Koeffizient von *Wüllner* bezeichnet. Die Versuche von *Rüdorff* bestätigen diese Formel; (siehe Tab. I und II).

23) Die charakteristische Linie *ac* oder die Schnittlinie der Verdampfungsfläche und der Sättigungsfläche bestimmt die Siedepunkte der gesättigten Lösungen; ihre Gleichungen sind (18) und (20), doch müssen sie der Differentialgleichung (38) genügen.

24) Die charakteristische Verbindung bestimmt man als den Schnittpunkt der charakteristischen Linien. Mit Hilfe der Versuche von *Rüdorff* und *Mulder* habe ich die charakteristische Verbindung einiger Salze bestimmt; das Ergebnis findet sich in Tab. IV.

25) Obwohl die Sättigungsfläche völlig unbekannt ist, kann man den Einfluß des Druckes auf die Löslichkeit der Werte bestimmen, welche nahe der charakteristischen Linie *ac* liegen; die entwickelte Methode läßt sich auch für die anderen Flächen anwenden. Die Näherungsformel (45) findet man durch Anwendung der Formel von *Wüllner*; sie wird qualitativ bestätigt durch die Versuche von *Sorby*; siehe Tabelle V.



[136] Beitrag zur Theorie der Dissociation.

(Forhandlinger i Videnskabs-Selskabet: 1872. 10. Mai, Seite 136—143.)

In meinem Beitrag zur Theorie der unbestimmten chemischen Verbindungen in den Verhandlungen der Gesellschaft für 1870[33]) habe ich gezeigt, daß das Dissociationsphänomen nur ein spezieller Fall der Zersetzung der chemischen Verbindungen ist, und daß sich die Theorie für dieselben aus der allgemeinen Theorie herleitet. Unter Dissociation versteht man nämlich den Fall, daß die Bestandteile einer Verbindung gleichzeitig und im selben Verhältnis, welches ihre Zusammensetzung bestimmt, aus der Verbindung austreten. Dabei behält der rückständige Rest der Verbindung seine Zusammensetzung unverändert bei. Wenn daher kohlensaurer Kalk Kohlensäure verliert, so tritt gleichzeitig Kalk aus der Verbindung aus, und der unzersetzte Rest ist unzersetzter kohlensaurer Kalk. Während die Dissociation in der Regel bei sogen. festen chemischen Verbindungen stattfindet und vornehmlich dadurch, daß eine Molekelgruppe sich in ihre einzelnen Molekeln spaltet, so tritt die Dissociation in einigen Fällen auch bei den unbestimmten chemischen Verbindungen ein. Wenn z. B. eine gesättigte Salzlösung verdampft, so tritt gleichzeitig Wasser in Dampfform und Salz in fester Form aus, so zwar, daß die rückständige gesättigte Salzlösung unveränderte Zusammensetzung beibehält.

In meiner genannten Abhandlung hatte ich gezeigt, daß wenn eine Verbindung im Begriff steht, sich zu zersetzen, gleichzeitig unter demselben Druck und derselben Temperatur sowohl die Verbindung wie ihre Bestandteile einzeln existieren können; dieser eigentümliche Übergangszustand ist nun durch

eine besondere Gleichung zwischen dem Druck p, [**137**] der Temperatur t und dem Zusammensetzungsverhältnis der Verbindung bestimmt. Bei der Dissociation ist die Zusammensetzung unverändert, und man hat deshalb nur eine Gleichung zwischen Druck und Temperatur zu betrachten:

$$p = \varphi(t).$$

Es ist diese Gleichung, welche für die Dissociation gilt, und worauf die Bemühungen sich richten müssen. Den Dissociationsgrad zu bestimmen, ist in solchem Falle leicht, aber es ist mir so vorgekommen, als sei man nicht hinreichend aufmerksam auf diese Seite der Sache gewesen, besonders wo es sich um die Dissociation gasförmiger Stoffe handelt, und ich wollte dies deshalb hier näher nachweisen.

1. Die Verbindung ist fest, einer oder beide Bestandteile gasförmig.

Aus der Gleichung $p = \varphi(t)$ geht hervor, daß eine gewisse Temperatur t herrscht, wo $p = 0$ ist[34]); bei dieser Temperatur beginnt die Dissociation; mit steigender Temperatur nimmt der Druck zu, und man beobachtet daher für jede Temperatur die Maximalspannung p, welche das austretende Gas haben kann. Die Menge, welche aus der Verbindung ausgetreten ist, hängt von den äußeren Bedingungen ab; man kann eine vollständige Dissociation bei beliebiger Temperatur oberhalb t erreichen. Denkt man sich das Ganze in einen Cylinder mit Stempel eingeschlossen, so wird beim Aufsteigen des Stempels die Spannung vermindert; eine neue Menge dissociiert sich, bis wiederum die Spannung den der Temperatur entsprechenden Wert p erreicht hat. Läßt man dagegen den Stempel niedergehen, so wird das Gas zusammengedrückt, die Spannung steigt, die Folge davon ist, daß eine teilweise Wiedervereinigung stattfindet, bis die Spannung des Gases wieder auf p gesunken ist. Der Dissociationsgrad hängt in diesem Fall vom Gesamtvolumen ab; man braucht nur zu berechnen, wieviel Gas sich in dem Raume befindet. Nimmt man an, daß die Bestandteile dem Gesetz für permanente Gase gehorchen, so ist:

$$pu = RT,$$

worin u das Volumen von 1 kg, $T = 273 + t$ die absolute Temperatur, und R eine Konstante ist, ausgedrückt durch

folgende Formel, worin d die Dichte des Gases im Vergleich zu Luft von 0° C. und 760 mm bezeichnet:

$$R = \frac{29,27}{d}.$$

[138] Ist dann der Volumzuwachs $\varDelta$, so ist annähernd das Gewicht des Gases:

$$x = p \cdot \frac{\varDelta}{RT}.$$

Der Zusammenhang, welcher zwischen dem Druck und der Temperatur besteht, kann theoretisch abgeleitet werden, wenn man das Gesetz für die chemische Wärmetönung bei der Bildung der Verbindung kennt. Bezeichnet λ die innere Wärmetönung und δ die Volumvergrößerung bei der Bildung der Verbindung, so folgt aus Gleichung (37) in meiner oben citierten Abhandlung:

$$\lambda = A\left(T\frac{dp}{dT} - p\right)\delta;$$

hier bezeichnet A das mechanische Wärmeäquivalent. Nun ist die chemische Wärmetönung $q = \lambda + Ap\delta$, woraus man findet:

$$q = AT\frac{dp}{dT}\delta.$$

Nimmt man an, daß das aus der Verbindung ausgetretene Gas sich wie ein permanentes verhält, und läßt man die Größen in obenstehender Gleichung sich auf 1 kg des Gases beziehen, so ist angenähert:

$$\delta = -u = -\frac{RT}{p},$$

woraus man erhält:

$$-q\frac{dT}{ART^2} = \frac{dp}{p}.$$

Hieraus sieht man, daß wenn die Wärmetönung q als Funktion der Temperatur bekannt ist, diese Gleichung den Zusammenhang zwischen p und T ergibt. Nimmt man an, daß q für alle Temperaturen unveränderlich ist, so ist:

$$\log \text{nat} \frac{p}{p_0} = \frac{q}{AR}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right); \quad 34\text{a})$$

wo p und T zusammengehörige Werte von Druck und Temperatur sind.

Nach *Debrays* Versuchen über die Dissociation des kohlensauren Kalks ist:

$$\text{für } t = 860^\circ, \quad p = 85 \text{ mm}$$
$$t = 1040^\circ, \quad p = 515 \text{ mm}.$$

Aus diesen zwei Versuchen berechnet sich $q = -677$, das bedeutet, daß eine Wärmemenge von 677 Kalorien entwickelt wird, wenn 1 kg Kohlensäure in Verbindung mit Kalk zu kohlensaurem Kalk eintritt; nach *J. Thomsens* Affinitätstabellen ist diese Wärmeentwicklung zu 834 Kalorien beobachtet worden; die Abweichung schreibt sich wohl davon her, daß q mit der Temperatur variiert.[35])

[139] Die Verbindung und die Bestandteile sind sämtlich gasförmig.

Denkt man sich die Verbindung in einen Cylinder mit beweglichem Stempel eingeschlossen, so herrscht in diesem Cylinder bei einer bestimmten Temperatur ein bestimmter Druck, abhängig von dem Volumen, welches die Verbindung einnimmt.

Von dem Augenblick an, wo die Dissociation anfängt, hat man eine Mischung von verschiedenen Gasen, bestehend aus der Verbindung und den Bestandteilen. Man kann der Bequemlichkeit halber sich denken, daß man es nur mit zwei Gasen zu tun hat, nämlich der Verbindung, deren Menge X ist, und der Mischung der Bestandteile, deren Menge X' ist, und welche man also als ein einzelnes Gas auffassen kann. Nun übt die Verbindung einen Partialdruck p aus und die Mischung der Bestandteile einen Partialdruck p', und der gesamte Druck ist die Summe dieser, $P = p + p'$, d. i. der Druck, welcher auf den Stempel des Cylinders wirkt und von dem Manometer angegeben wird, welches mit dem Cylinder kommuniziert.

Die Gleichgewichtsbedingung für dieses System ist nun durch die Größe des Partialdrucks der Bestandteile bestimmt; einer bestimmten Temperatur entspricht ein bestimmter Partialdruck p', und wenn dieser erreicht ist, so hört die Dissociation auf. Hebt man den Stempel, so nimmt der Druck ab; eine neue Menge dissociiert sich, bis der Partialdruck der Bestandteile seine volle Größe erreicht hat; man kann also durch Vergrößerung des Gesamtvolumens für alle Temperaturen eine vollständige Dissociation erreichen, wo eine Zersetzung der Verbindung eintritt. Drückt man die Mischung zusammen, so

steigt der Partialdruck, und die Bestandteile verbinden sich teilweise, bis er wieder auf seinen Maximumswert gesunken ist. Hieraus folgt jedoch, daß der Dissociationsgrad oder der Betrag der Zersetzung, sowohl vom Druck als der Temperatur abhängt; und die einzige charakteristische Temperatur bei der Dissociation ist diejenige, wo sie ihren Anfang nimmt, und welche für alle Drucke der Gesamtmischung gilt. Dagegen ist die von *Naumann* besprochene Zersetzungstemperatur, bei der gerade die Hälfte der Verbindung zersetzt ist, ebenso wenig, wie die Endtemperatur der Zersetzung in irgend einer Hinsicht bemerkenswert, da diese verschieden sind, je nach dem Druck, unter dem die Dissociation vor sich geht. Bei den gewöhnlichen Versuchen ist der Druck 1 Atmosphäre, und die aus den Beobachtungen [**140**] gefundenen Temperaturen gelten für diesen Druck; nimmt man Versuche unter schwächerem oder stärkerem Druck vor, so kommt man zu anderen Werten.

In dem hier betrachteten Falle hat man mit Gasmischungen zu tun, und es ist die Frage, welche Gesetze eine Gasmischung befolgt. Es ist selbstverständlich, daß in einer Gasmischung die verschiedenen Gasarten auf einander einwirken, und ihr Druck von der Zusammensetzung der Mischung abhängt. Da man indes diese Gesetze nicht kennt, so pflegt man die Mischung so zu betrachten, als wenn jedes einzelne Gas durch sich selbst im Gleichgewicht gehalten würde.[36]) Diese Voraussetzung ist es, auf die sich alle Berechnungen über die Größe der Dissociation stützen; sie ist es auch, auf Grund deren ich die folgenden Formeln entwickeln will; doch muß ich hervorheben, daß dies eine Hypothese ist, die gerade hier nicht vollständig haltbar erscheint, in einem Fall, wo die Gasarten so starke Anziehung zu einander besitzen, daß sie im Begriff stehen, sich zu vereinigen. Die Resultate sind deshalb nur als annähernde zu betrachten; und obgleich es keine Schwierigkeit hat, den allgemeinen Fall zu behandeln, bei dem Rücksicht auf die gegenseitige Einwirkung der Gasarten genommen wird, so habe ich es für das Bequemste gehalten, den Spezialfall zu behandeln, wobei man sofort Anwendungen auf die Beobachtungen machen kann, und der zugleich in mehrerer Hinsicht die Aufgabe deutlicher macht.

Nimmt man also an, daß jede einzelne Gasart sich selbst im Gleichgewicht hält, unabhängig von den übrigen, und außerdem sich wie ein permanentes Gas verhält, so ist die Dissociation durch den Zusammenhang zwischen dem Partialdruck der

Bestandteile mit der Temperatur bedingt, welcher ausgedrückt wird durch:

$$p' = \varphi(t).$$

Berechnet man nun das Gesamtvolumen mit V, so ist:

$$p = \frac{XRT}{V}$$

$$p' = \frac{X'R'T}{V}$$

$$P = \frac{(XR + X'R')T}{V} = \frac{(X + X')ST}{V}.$$

Hieraus findet man:

$$\frac{p'}{P} = \frac{X'R'}{XR + X'R'}, \tag{141}$$

woraus der Dissociationsgrad berechnet werden kann. Setzt man das Verhältnis zwischen der zersetzten Menge und der ursprünglichen Menge gleich Z, so ist:

$$Z = \frac{X'}{X + X'}$$

$$1 - Z = \frac{X}{X + X'}.$$

Spaltet sich die Verbindung in n Molekeln, so ist:

$$R' = nR.$$

Folglich erhält man:

$$\frac{p'}{P} = \frac{nZ}{1 + (n-1)Z}.$$

$$Z = \frac{p'}{nP - (n-1)p'}.$$

Beobachtet man die Dichte der gesamten Mischung D, und ist die Dichte der Verbindung d und die Dichte des Gemisches der Bestandteile d', alle reduziert auf gleichen Druck und gleiche Temperatur, so folgt aus der Gleichung:

$$(X + X')S = XR + X'R'$$

$$\frac{X + X'}{D} = \frac{X}{d} + \frac{X'}{d'}.$$

Hieraus findet man:

$$Z = \frac{d - D}{d - d'} \cdot \frac{d'}{D},$$

oder:

$$Z = \frac{\frac{d}{D} - 1}{n - 1},$$

indem man hat: $d = nd'$.

$$\frac{p'}{P} = \frac{d - D}{d - d'} = \frac{n}{n - 1}\left(1 - \frac{D}{d}\right).$$

Spaltet sich die Verbindung in zwei Molekeln, so ist:

$$\frac{p'}{P} = \frac{2Z}{1 + Z} = 2\left(1 - \frac{D}{d}\right).$$

$$Z = \frac{p'}{2P - p'} = \frac{d}{D} - 1.$$

Als Beispiele für die Anwendung dieser Formeln habe ich den Partialdruck bei folgenden zwei Reihen berechnet:

[**142**] Dissociation von Untersalpetersäure (N_2O_4) nach *Deville* und *Troost*.

$d = 3{,}179$; $n = 2$.

Temperatur	Beob. Dichte	Dissociationsgrad	Partialdrucke
t	D	Z	p'
26°,7	2,65	0,200	253mm
35,4	2,53	0,257	310
39,8	2,46	0,292	344
49,6	2,27	0,400	435
60,2	2,08	0,528	526
70,0	1,92	0,656	602
80,6	1,80	0,766	659
90,0	1,72	0,848	698
100,1	1,68	0,892	717
111,3	1,65	0,927	731
121,5	1,62	0,962	745
135,0	1,60	0,987	755

Dissociation von Bromwasserstoff-Amylen ($C_5H_{10} \cdot HBr$) nach *Würtz*.

$d = 5{,}22$; $n = 2$.

Temperatur	Beob. Dichte	Dissociationsgrad	Partialdrucke
t	D	Z	p'
185°,5	5,12	0,019	29^{mm}
193,2	4,84	0,079	111
195,5	4,66	0,119	163
205,2	4,39	0,188	242
215,0	4,12	0,266	320
236,5	3,83	0,361	405
248,0	3,30	0,580	559
314,0	2,98	0,750	652
319,2	2,88	0,810	681
360,0	2,61	1,000	760

[**143**] Zu einer vollständigen Kenntnis des Ganges der Dissociation wären selbstverständlich Versuche unter sehr hohem Druck erforderlich; es würde allerdings auch von Wichtigkeit sein, Versuche im verdünnten Raum auszuführen, um eine scharfe Bestimmung der Anfangstemperatur zu erhalten.

Aus der Formel:

$$Z = \frac{p'}{2P - p'}$$

kann man nun den Dissociationsgrad für jeden Druck innerhalb der Temperaturgrenzen berechnen, für welche der Partialdruck p' bekannt ist. Für die Dissociation von Bromwasserstoff-Amylen ist daher:

bei 185,5°, $p' = 29$ mm;

hieraus berechnet man, daß bei 1 Atm. Druck die Dissociation auf 2% vorgeschritten ist; bei 10 Atm. Druck ist sie dann auf 0,2% vorgeschritten.[37]) Weiter ist:

bei 360°, $p' = 760$ mm.

Hieraus berechnet man, daß bei Versuchen unter 1 Atm. Druck die Dissociation vollständig ist, während bei 10 Atm. Druck nur 5% zersetzt sind.

Die Abhängigkeit des Partialdrucks von der Temperatur steht in naher Verbindung mit der Wärmetönung, welche bei der Bildung der Verbindung eintritt; da es indes keinerlei Versuche über diese Wärmetönung gibt, will ich hier die Gleichungen nicht näher entwickeln, welche sich natürlich in gleicher Weise ableiten, wie dies in meinen Beiträgen zur Theorie der unbestimmten chemischen Verbindungen gezeigt ist.

Anmerkungen.

Cato Maximilian Guldbergs Leben ist bereits in Nr. 104 der Klassiker S. 172 ff. kurz skizziert worden; hinzuzufügen bleibt leider, daß der 14. Januar 1902 ihm in seinem 66. Jahre sein Ziel setzte. Eine außergewöhnliche Persönlichkeit ist mit ihm dahingegangen, tief betrauert von allen, die das Glück gehabt haben, ihm in die leuchtenden Augen zu schauen, deren umfassender und sicherer Blick in der Wissenschaft durch nichts besser als durch die vorstehenden Abhandlungen bezeugt wird.

Eine kurze Würdigung der Bedeutung der hier neu herausgegebenen Abhandlungen ist bereits in Klassiker Nr. 104 erfolgt und darf nunmehr dem Leser selbst überlassen werden.

Aufmerksam gemacht sei nur auf die Folgerichtigkeit und Klarheit, mit der in der wohl bedeutendsten zweiten Abhandlung von 1870 an der Hand eines glücklichen leitenden Gedankens eigentlich alle thermodynamischen Gleichungen der Aggregatzustandsänderungen und Lösungen im Zusammenhang entwickelt werden, wenn auch mehrere bereits vereinzelt von anderen gefunden waren.

---

1) *Zu 1867 S. 4*: Der Verf. legt hier anscheinend die Anschauung zu Grunde, daß der Wärmeinhalt eines Körpers nicht vollständig durch Bewegungen seiner Atome und Molekeln repräsentiert wird.

2) *Zu 1867 S. 6*: Hier findet sich wohl zum ersten Male (1867) die durch *van't Hoff* (s. Klassiker *110*, S. 30 (1885) und Ztsch. physik. Chem. *1*, 491 (1887)) populär gewordene einfache Beziehung der Gaskonstante zum mechanischen Wärmeäquivalent ausgesprochen.

3) *Zu 1867 S. 8*: Hierauf ist *Guldberg* noch später zurückgekommen; s. Ztsch. physik. Chem. *16*, 1 (1895); *32*, 116 (1900).

4) *Zu 1867 S. 10*: Obwohl die *van der Waals*sche Theorie die hier folgenden Untersuchungen über die Zustandsgleichung nichtidealer Gase überholt hat, sind sie doch schon wegen der Ableitung praktisch brauchbarer Interpolationsformeln und wegen der Methodik ihrer Gewinnung interessant.

5) *Zu 1867 S. 15*: d. i. also ein verallgemeinertes *Dulong-Petit*sches Gesetz konstanter Wärmekapazität jedes Atoms.

6) *Zu 1868 S. 24*: Man wird mit Interesse von dieser mit den späteren Anschauungen der Phasentheorie sich deckenden Auffassung der allotropen Zustände Kenntnis nehmen.

7) *Zu 1868 S. 25*: Diese, zum mindesten empirische, interessante Beziehung scheint in der physikalischen Litteratur vollständig unbekannt geblieben zu sein.

---

8) *Zu 1870 S. 27*: Die in der hier folgenden Einleitung gegebene allgemeinere Definition chemischer Verbindungen ist im Laufe der experimentellen Untersuchungen, die sich namentlich auf das *Guldberg-Waage*sche Massenwirkungsgesetz stützen, fast völlig verloren gegangen, wenigstens insofern Systeme, wie Lösungen, nichts als ausschließlich eine Verbindung darstellen sollen. Man hat die molekulartheoretischen Anschauungen dahin modifiziert, daß das rationale Verhältnis der Komponenten ein Charakteristikum der chemischen Verbindung bleibt, und die Lösungen etc. im Dissociationszustand befindliche Verbindungen mit einem Überschuß der einen freien Verbindungskomponente, des Lösungsmittels, darstellen. (cf. *Abegg*, Christiania Vidensk.-Selsk. Skrifter 1902. No. 12.) Die *Guldberg*sche Definition einer »Verbindung« basiert auf der Bedingung der Homogenität und deckt sich deshalb mit dem, was wir heute als »Phase« bezeichnen.

9) *Zu 1870 S. 29*: Die folgende Auseinandersetzung könnte unverändert in ein modernes Lehrbuch der Phasentheorie übernommen werden.

10) *Zu 1870 S. 30*: Dieser wichtige und richtige Schluß scheint hier aus der Anschauung gefolgert zu werden, daß zwischen den beiden Komponenten der Phase (»Verbindung«) eine chemische Bindung besteht, die auf die Tension jeder von beiden erniedrigend wirkt.

11) *Zu 1870 S. 30*: Die Annahme einer endlichen, wenn auch sehr kleinen, Verdampfung des Salzes aus einer Lösung entspricht vollkommen der modernen Anschauung, da

nach einer Umkehrung des *van't Hoff*schen Beweises (Klassiker *110*, S. 32; Ztsch. physik. Chem. *1*, 489. 1887: Gültigkeit des *Avogadro*schen Satzes für den osmotischen Druck gelöster Gase) der Partialdruck aller gelösten Stoffe über ihrer Lösung sogar dem *Henry*schen Gesetz folgen muß, da der *Avogadro*sche Satz für sie gilt.

12) *Zu 1870 S. 32*: Auch hier bemerkt man wieder, daß die *Guldberg*sche Ausdrucksweise nur unwesentlich geändert zu werden braucht, um wichtige Sätze der Phasenlehre in seinen Ausführungen wiederzufinden.

13) *Zu 1870 S. 33*: also dieselben Variabeln, welche für die Darstellung der Phasenlehre bis heute üblich geblieben sind.

14) *Zu 1870 S. 34*: du und dp sind partiell bei konstanter Temperatur zu denken.

15) *ibid.*: wie aus (1) folgt.

16) *Zu 1870 S. 36*: Dies ist natürlich nicht wörtlich zu nehmen; die ganze Masse gefriert bekanntlich nicht, sondern nur der Anteil, dessen Schmelzwärme hinreicht, das Ganze auf den Gefrierpunkt zu erwärmen. Dieser Anteil beträgt pro Gramm $\frac{c}{\frac{\varrho}{\varDelta}+c-c'}$, wenn ϱ die Schmelzwärme, c die mittlere Wärmekapazität des flüssigen, c' die des festen Wassers (etc.) pro Gramm und $\varDelta$ den Unterkühlungsgrad bedeutet. Für den im Text besprochenen Fall würde also nur etwa 0,12, nicht die ganze Masse fest werden.

17) *Zu 1870 S. 37*: d. i. die negative Verdünnungswärme oder die Konzentrierungswärme.

18) *Zu 1870 S. 38*: Dies ist die übliche thermodynamische Vorzeichengebung, während bekanntlich die thermochemische umgekehrt ist.

19) *Zu 1870 S. 41*: wir würden heute sagen: Phase.

20) *Zu 1870 S. 42*: Dieser durch die neuere Forschung widerlegten Annahme einer bei bestimmten Temperaturen oder Drucken plötzlich auftretenden oder verschwindenden Dissociation begegnet man in chemischen Lehrbüchern noch heute vielfach. Plötzlich ist nicht das Auftreten oder Verschwinden von Dissociations- und Reaktionsprodukten (die vielmehr in endlicher Menge unter allen Bedingungen vorhanden sein müssen), sondern das Auftreten oder Verschwinden

neuer Phasen. Auch in den Abhandlungen über das Massenwirkungsgesetz (s. Klassiker *104*, S. 130, 131 und Anm. 20) kommt die Annahme einer scharfen Reaktionsgrenze vor.

21) *Zu 1870 S. 43*: Die folgende Darlegung ist 6 Jahre älter, als die *Gibbs*sche Phasentheorie!

21[a]) *Zu 1870 S. 45*: Diese geistreiche Analogie pflegt man auch meist erst als ein Resultat der Phasentheorie zu betrachten.

21[b]) *ibid.*: »charakteristische Verbindung« = Kryohydrat, »charakteristischer Punkt« = kryohydratischer Punkt nach heutiger Bezeichnung.

22) *Zu 1870 S. 46*: Hierin liegt die klar ausgesprochene Erkenntnis, daß bei verändertem Druck die Zusammensetzung der gefrierenden gesättigten Salzlösung sich ändert, daß diese, das »Kryohydrat« nach *Guthrie*, also keine chemische Verbindung im gewöhnlichen Sinne (nach bestimmtem konstanten Verhältnis) ist, wie *Guthrie* 1875 annahm.

23) *Zu 1870 S. 51*: Die *Kirchhoff*sche Annahme, daß $\varrho_0 = \varrho$, oder in Worten, die Wärmetönung der Verdampfung des Wassers aus reinem Wasser und aus einer Lösung gleich, d. h. vom Dampfdruck, bei dem sie vor sich geht, unabhängig ist, wird noch heute als richtig betrachtet. Die mangelnde Übereinstimmung von Versuch und Theorie, die *Guldberg* hier betont, dürfte andere Gründe haben (vgl. z. B. *Jüttner*, Zeitsch. physik. Chem. *38*, 76).

24) *Zu 1870 S. 54*: Dies ist der einzige durch eine gleichzeitige kurze Publikation *Guldbergs* in Compt. rend. *70*, 1349 allgemeiner bekannt gewordene Satz dieser inhaltreichen Abhandlung.

25) *Zu 1870 S. 55*: vgl. hiermit die ganz ähnliche Ableitung von *Arrhenius*, Zeitsch. physik. Chem. *10*, 90 (1892).

26) *Zu 1870 S. 55*: AR ist (im kalorischen Maße) = 2 für 1 Mol, also für 1 Gramm Wasser $\frac{2}{18} = \frac{1}{9}$.

27) *Zu 1870 S. 57*: Bekanntlich hat die Ionentheorie eine andere Erklärung statt der von *Wüllner* und *Rüdorff* angenommenen Hydrate gegeben, soweit es verdünnte Lösungen betrifft.

28) *Zu 1870 S. 59*: Die hier gegebene theoretische Beziehung ist gleichbedeutend mit dem später von *van't Hoff* (Klassiker *110*, S. 53, 1885) auch durch die Erfahrung verifizierten Zusammenhang von Temperaturkoeffizient der Löslichkeit mit der Lösungswärme oder, wie *Guldberg* sie bezeichnet, »Verbindungswärme«.

29) *Zu 1870 S. 59*: Hier werden also die eutektischen

Legierungen zwar irrigerweise als wirkliche Verbindungen aufgefaßt und in Gegensatz zu den beim Festwerden zerfallenden Kryohydraten gestellt, doch wird andererseits die große Ähnlichkeit beider Systeme betont.

30) *Zu 1870 S. 61*: Wir finden hier im Gegensatz zu der späteren Arbeit von *Guthrie* 1875 bereits die Kältemischungen theoretisch richtig aufgefaßt, was auch schon seitens *Blagden* (Klassiker *56*, 19 ff.) im Jahre 1788 und von *Rüdorff* (Pogg. Ann. *114*) 1861 geschehen war.

30a) *Zu 1870 S. 62 ff.*: Die interessanten Ergebnisse auch dieses Abschnitts sind offenbar ganz unbekannt geblieben und (in etwas anderer Form) erst viel später von *F. Braun* (Wied. Ann. *30*, 250. 1887) nochmals abgeleitet worden.

31) *Zu 1870 S. 64*: R in mechanischem Maß $= 848$ pro Mol, also pro Gramm Wasser $\frac{848}{18} = 47{,}1$ (vgl. S. 17).

32) *Zu 1870 S. 65*: Dieser Auszug ist im Original in französischer Sprache geschrieben, während die Abhandlung selbst norwegisch verfaßt ist.

32a) *Zu 1870 S. 44 und 68*: Man vergleiche hiermit *Nernst*, Theoret. Chemie, 3. Aufl. Stuttg. 1900, Seite 136!

---

33) *Zu 1872 S. 71*: siehe vorhergehende Abhandlung S. 27 ff.

34) *Zu 1872 S. 72*: vgl. Anm. 20. Erst beim absoluten Nullpunkt würde gemäss der Formel S. 73 die exotherme Dissociation 0 werden.

34a) *Zu 1872 S. 73*: Diese berühmte hier für gasförmige Dissociationsprodukte abgeleitete Formel wurde 1885 von *van't Hoff* (s. Klassiker *110*, S. 30 und 56) nochmals für gasförmige und gelöste Stoffe entwickelt.

35) *Zu 1872 S. 74*: Diese wichtige Anwendung der Thermodynamik hatte bereits 3 Jahre vorher *Horstmann* bei der Dissociation des Salmiaks (Ber. D. Chem. Ges. 1869, s. Klassiker *137*, S. 3) gemacht, wovon *Guldberg* offenbar keine Kenntnis hatte. Im folgenden Jahre 1873 (s. Klassiker *137*, 23) berechnete auch *Horstmann* denselben Fall aus denselben Zahlen und fand $q = -270$ Cal für 1 kg $CaCO_3$, also $q = -613$ Cal für 1 kg CO_2 statt wie hier -677 Cal. Sowohl *Guldbergs* wie *Horstmanns* Berechnung nimmt q als von der Temperatur unabhängig an. *Guldbergs* Rechnung stimmt mit der Integralformel S. 73 vollständig überein.

36) *Zu 1872 S. 75*: d. h. Gültigkeit des *Dalton*schen Partialdruckgesetzes, die im Gegensatz zu *Guldbergs* Zweifel durch die spätere Erfahrung als bestätigt angesehen werden kann.

37) *Zu 1872 S. 78*: Hier macht *Guldberg* die falsche Annahme, daß bei konstanter Temperatur der Partialdruck p' der Dissociationsprodukte vom Gesamtdruck P unabhängig sei. In der 7 Jahre später erschienenen Abhandlung von *Guldberg* und *Waage* über das Massenwirkungsgesetz (s. Klassiker *104*, S. 165 ff.) wird dagegen diese Abhängigkeit theoretisch und experimentell bewiesen. *Horstmann* hat bereits 1873 (s. Klassiker *137*, 39) diese Verhältnisse richtig erkannt.

Breslau, Mai 1903. **R. Abegg.**

Inhalt.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.